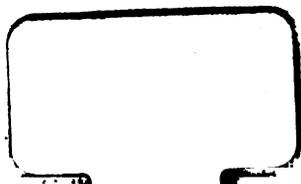


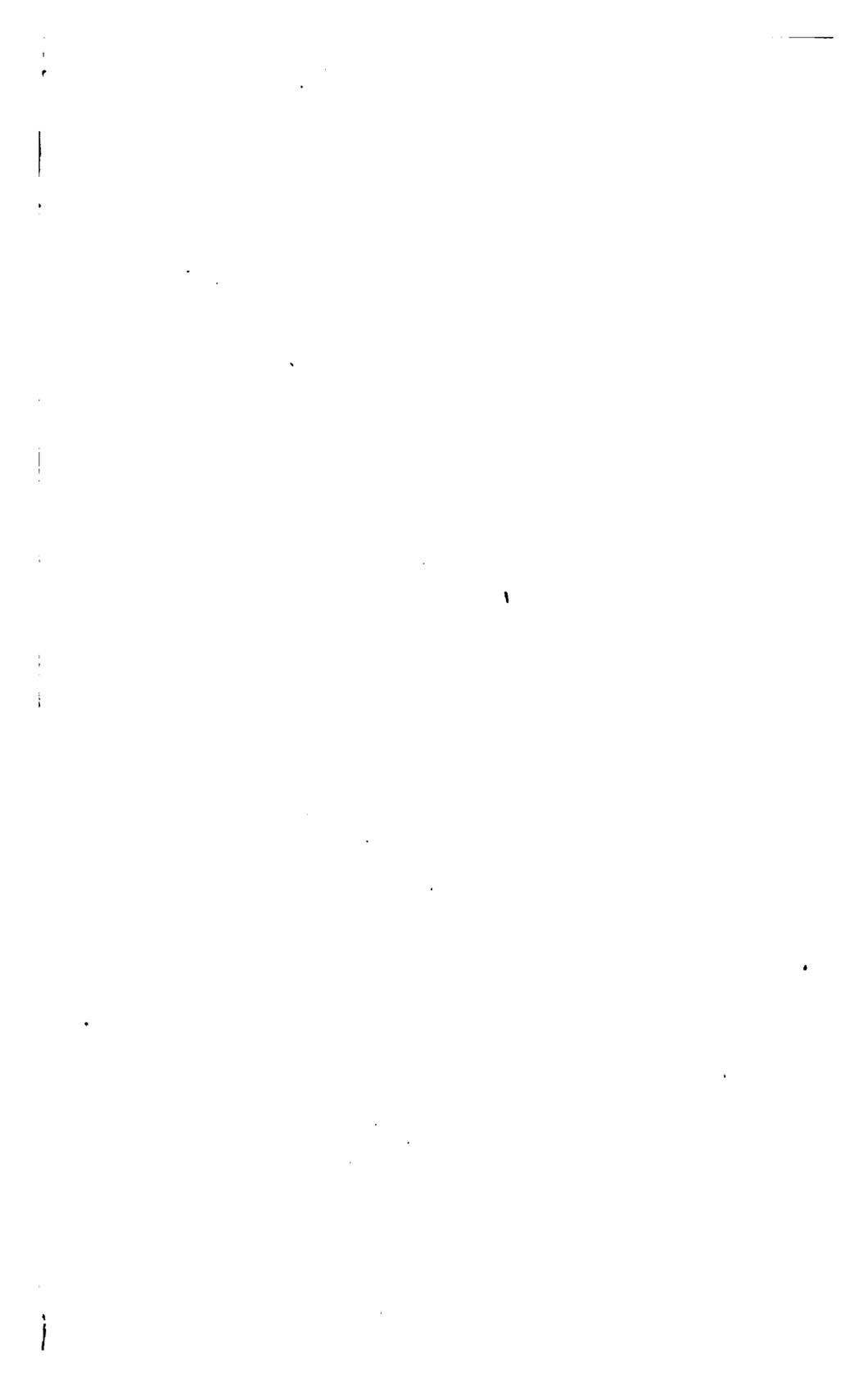
Phys 2438.64

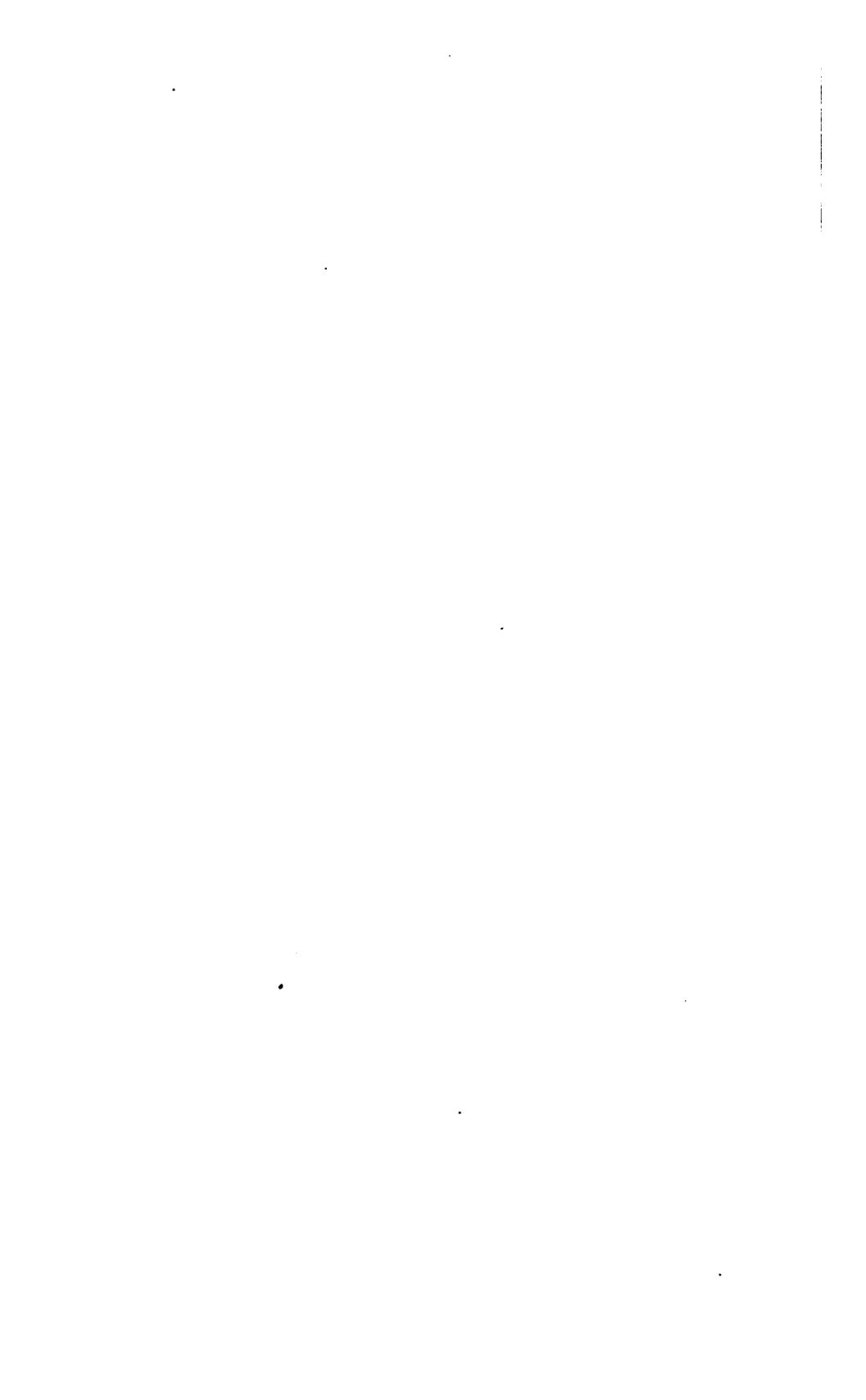
**Harvard College
Library**

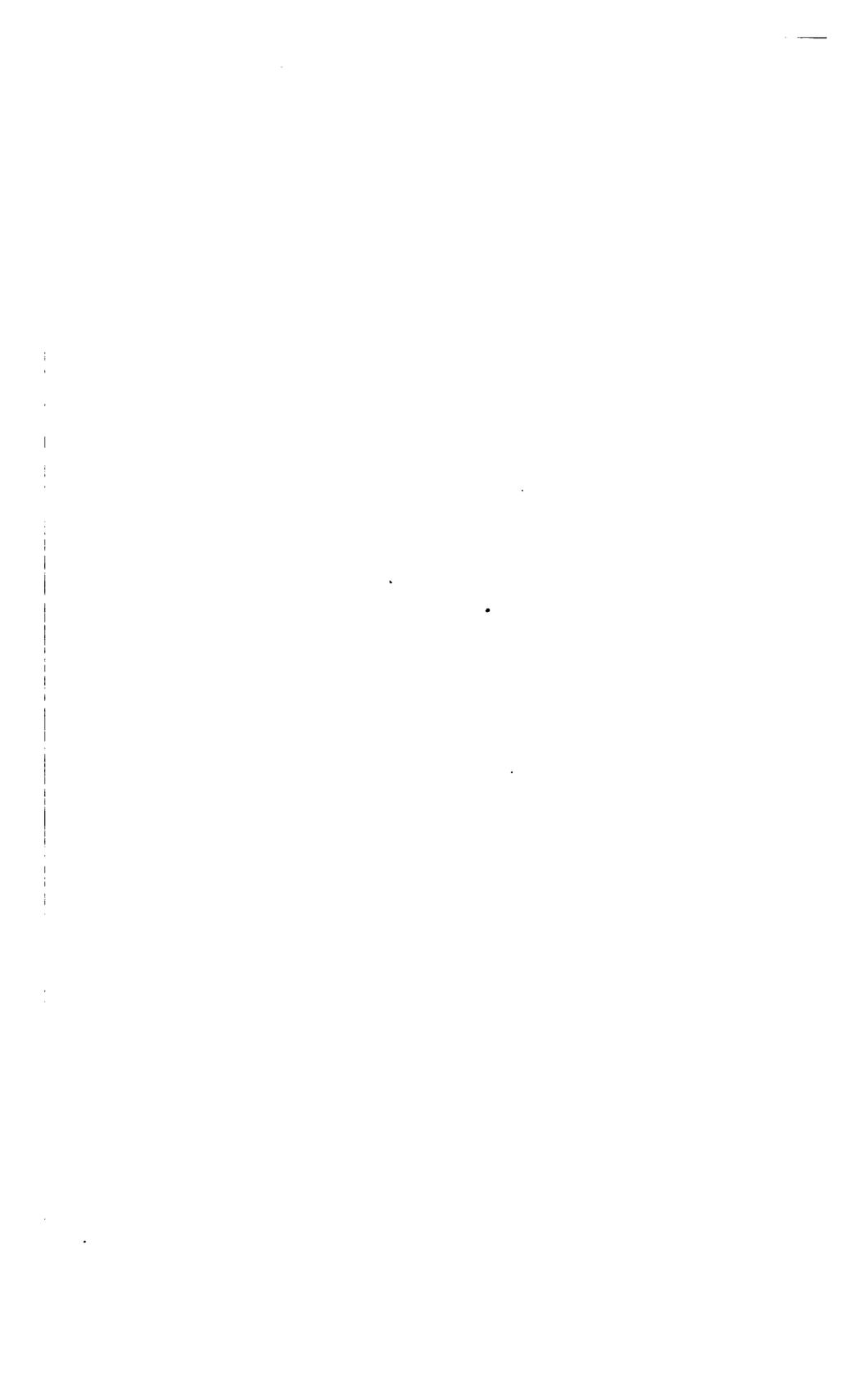


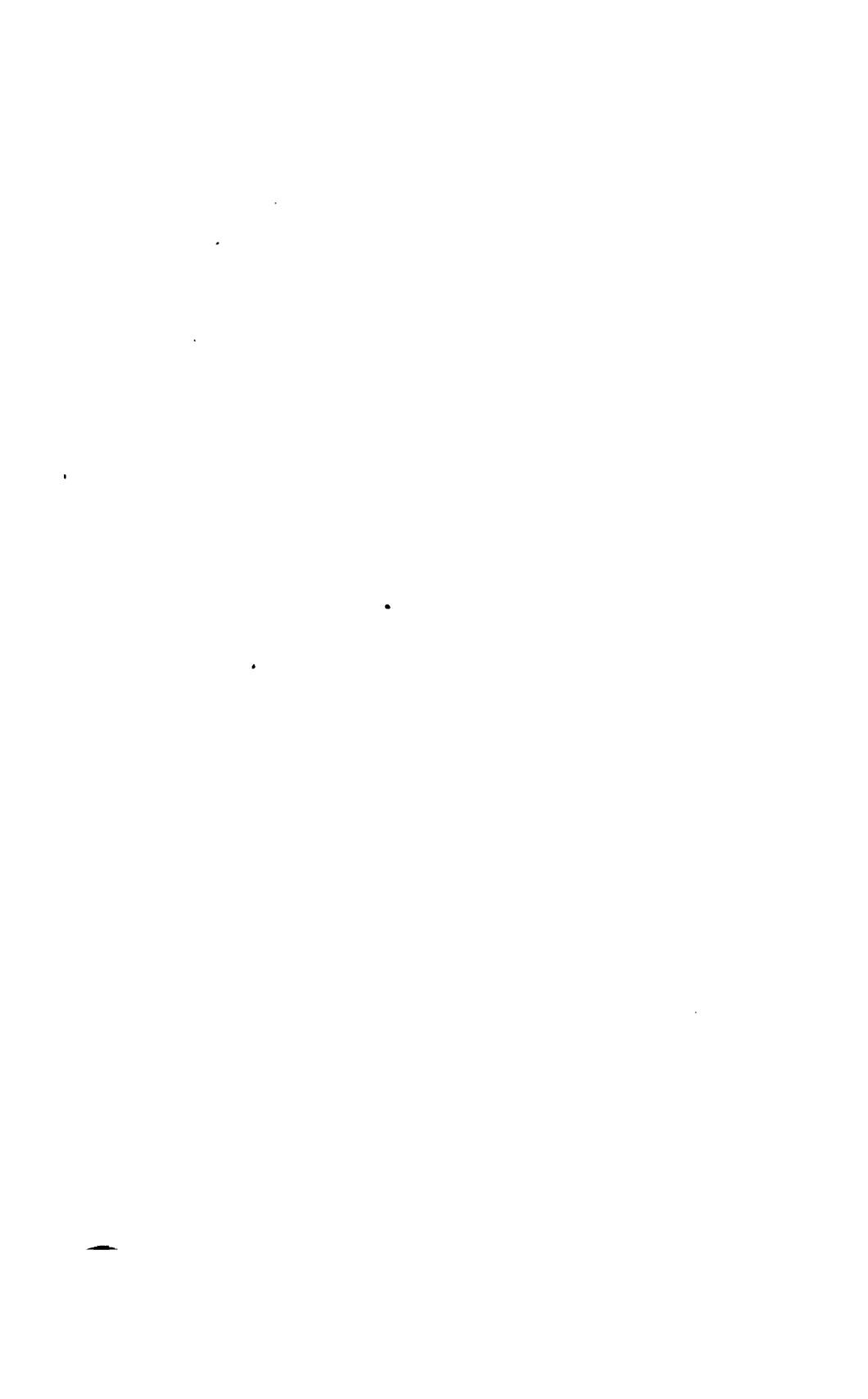
Gratis







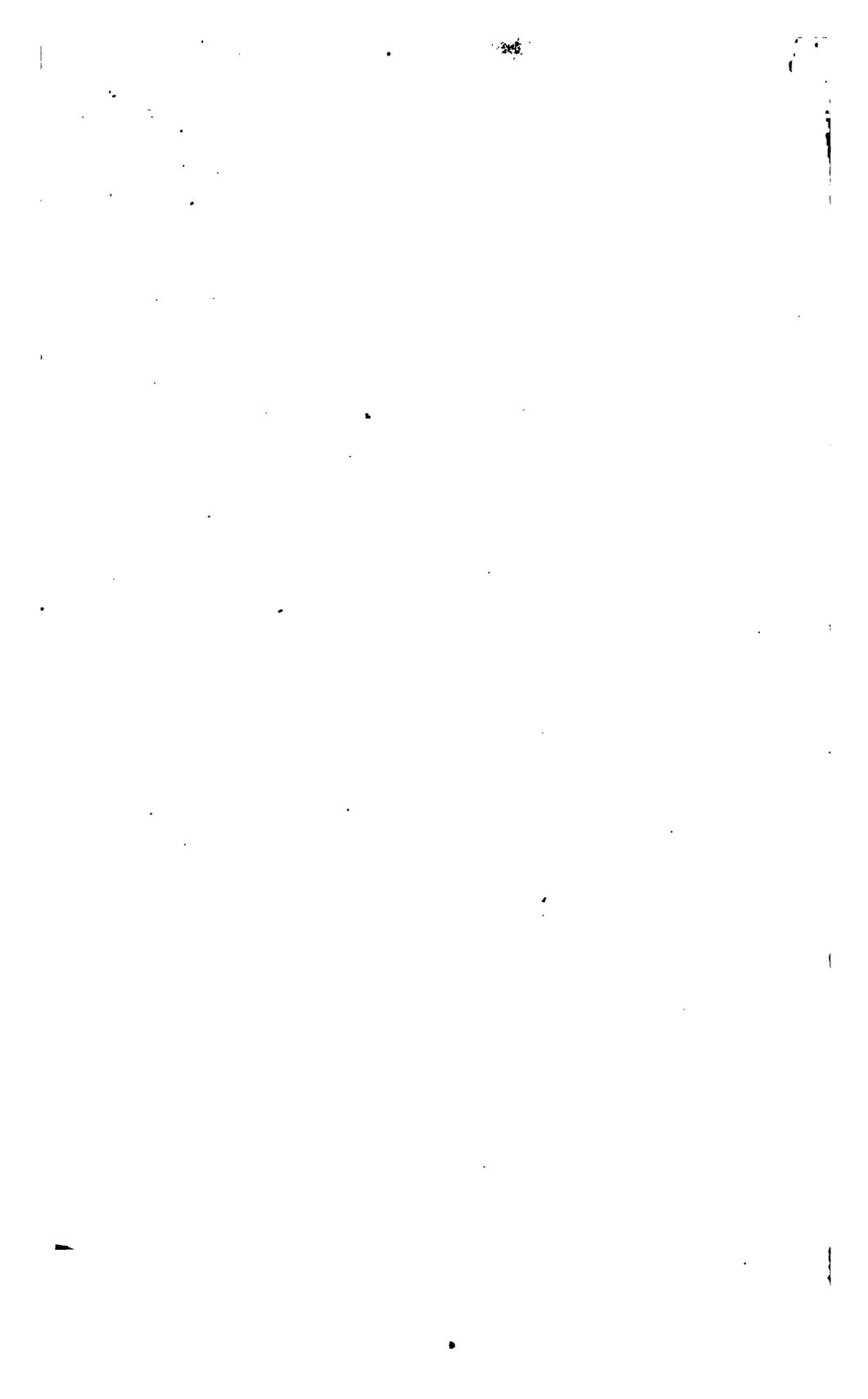




ABHANDLUNGEN

ÜBER DIE

MECHANISCHE WÄRMETHEORIE.



ABHANDLUNGEN

ÜBER DIE

MECHANISCHE WÄRMETHEORIE

VON

R. CLAUDIUS.

ERSTE ABTHEILUNG.

Abhandlungen, welche die Begründung der mechanischen Wärmetheorie, nebst ihrer Anwendung auf die in die Wärmelehre gehörigen Eigenschaften der Körper und auf die Dampfmaschinentheorie enthalten; vervollständigt durch eine mathematische Einleitung und durch erläuternde Anmerkungen und Zusätze.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1864.

Phys 2438.64



gratis

936-31
9

VORREDE.

Es ist mir zu wiederholten Malen und von sehr verschiedenen Seiten bemerklich gemacht, dass meine Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, welche ich seit dem Jahre 1850 nach und nach, vorzugsweise in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, veröffentlicht habe, nicht allen, welche sie zu lesen wünschen, zugänglich sind, indem das Interesse für die mechanische Wärmetheorie sich in neuerer Zeit sehr ausgebreitet hat, auch in Kreisen, denen die physikalischen Journale nicht zu Gebote zu stehen pflegen. Ich habe es daher für zweckmässig gehalten, die Abhandlungen noch einmal besonders erscheinen zu lassen. Dabei habe ich zugleich einigen anderen Uebelständen, welche bisher ihre Benutzung erschwert, abzuhelpen gesucht.

Die Abhandlungen, welche ich über die mechanische Wärmetheorie geschrieben habe, sind nämlich von verschiedener Art. Ein Theil ist dazu bestimmt, die allgemeine Theorie zu entwickeln, und sie auf diejenigen Eigen-

schaften der Körper, welche gewöhnlich in der Wärmelehre behandelt werden, anzuwenden. Ein anderer Theil betrifft die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Electricität. Die dahin gehörigen Abhandlungen enthalten manche der Electricitätslehre eigenthümliche Auseinandersetzungen, und sie bilden eine Gruppe für sich, deren Studium zum Verständnisse der vorher genannten Abhandlungen nicht erforderlich ist. Noch andere Abhandlungen beziehen sich auf die Vorstellungen, die ich mir von den Molecularbewegungen, welche wir Wärme nennen, gebildet habe. Diese Vorstellungen stehen aber in keinem nothwendigen Zusammenhange mit der allgemeinen Theorie, indem die letztere nur auf gewissen Grundsätzen beruht, welche man als richtig annehmen kann, ohne sich für irgend eine bestimmte Ansicht über die Art der Molecularbewegungen zu entscheiden. Ich habe daher die Betrachtung der Molecularbewegungen von der Auseinandersetzung der allgemeinen Theorie ganz getrennt gehalten.

Die den drei verschiedenen Gruppen angehörenden Abhandlungen sind nun aber nicht gerade gruppenweise, wie sie hier erwähnt wurden, erschienen, sondern aus Gründen, die theils im Gange meiner Studien, theils in äusseren Umständen lagen, habe ich bei der Publication zuweilen zwischen den verschiedenen Gruppen gewechselt. Dadurch ist der Nachtheil entstanden, dass ein Leser, der nur die Theorie, soweit sie möglichst frei von Hypothesen ist,

kennen lernen will, nicht im Voraus wissen kann, welche Abhandlungen er hierzu bedarf, und welche dagegen für diesen Zweck unnöthig sind. Diesem Uebelstande wird bei dem neuen Abdrucke einfach dadurch abgeholfen, dass die Abhandlungen in der genannten Weise in Gruppen getrennt werden.

Die vorliegende Sammlung enthält die der ersten Gruppe angehörenden Abhandlungen, in welchen die mechanische Wärmetheorie aus gewissen einfachen Grundsätzen entwickelt, und auf eine Reihe von Erscheinungen, die von der Wärme abhängen, angewandt ist. Auch die Anwendung auf die Dampfmaschinen habe ich mit aufgenommen, weil sie sich an die in diesen Abhandlungen sonst vorkommenden Auseinandersetzungen, insbesondere an die auf die Dämpfe bezüglichen, bequem anschliesst.

Die anderen Abhandlungen, welche die Anwendung auf die Electricität behandeln, und die, welche sich auf meine Vorstellungen über die Molecularbewegungen beziehen, gedenke ich ebenfalls, in ähnlicher Weise zusammengestellt, später folgen zu lassen, und die vorliegende Sammlung ist daher auf dem Titel als *erste Abtheilung* bezeichnet. Indessen sind die in dieser Sammlung enthaltenen Abhandlungen von jenen anderen ganz unabhängig, und bilden ein für sich bestehendes und in sich zusammenhängendes Ganzes.

Ein fernerer Uebelstand, welcher bisher, wie ich mehr-

fach vernommen habe, die Benutzung meiner Abhandlungen beeinträchtigte, bestand in der Schwierigkeit, welche sie an manchen Stellen dem Verständnisse darboten. Die mechanische Wärmetheorie hat neue Ideen in die Wissenschaft eingeführt, welche von den früher verbreiteten Ansichten abweichen, und sie erforderte daher auch eigenthümliche mathematische Betrachtungen. Besonders ist eine gewisse Art von Differentialgleichungen zu erwähnen, welche ich in meinen Untersuchungen angewandt habe, und welche von den sonst gewöhnlich vorkommenden in einem wesentlichen Punkte verschieden sind, wodurch, wenn man den Unterschied nicht genau beachtet, Missverständnisse entstehen können. Die Bedeutung und die Behandlungsart dieser Differentialgleichungen sind zwar schon längst durch Monge festgestellt, scheinen aber nicht allgemein genug bekannt zu sein, denn in der That hat eine unrichtige Auffassung dieser Gleichungen einen heftigen Angriff gegen meine Theorie veranlasst. Ich habe damals, um ähnlichen Missverständnissen für die Zukunft vorzubeugen, eine nähere Erklärung des Gegenstandes gegeben; da dieselbe aber nicht in Poggendorff's Annalen, in welchen meine anderen Abhandlungen sich befinden, sondern in Dingler's Polytechnischem Journal, welches jenen Angriff enthielt, publicirt ist, so mag sie vielleicht wenigen Lesern meiner Abhandlungen zu Gesichte kommen.

Um bei der vorliegenden Sammlung diese Schwierig-

keit von vorn herein zu beseitigen, habe ich eine mathematische Einleitung vorausgeschickt, welche in ähnlicher Weise, wie es in Dingler's Journal geschehen ist, die Behandlung der betreffenden Differentialgleichungen bespricht. Ausserdem habe ich zu verschiedenen Stellen der Abhandlungen Anmerkungen und Zusätze gemacht, um das im Texte Gesagte zu erläutern.

Die Abhandlungen selbst sind *wörtlich* so abgedruckt, wie sie ursprünglich publicirt waren. Die mechanische Wärmetheorie, zu deren Begründung und Entwicklung diese Abhandlungen, wie ich glaube, wesentlich beigetragen haben, ist von so grosser Wichtigkeit, dass sie schon mehrfach zu Discussionen über Prioritäten Veranlassung gegeben hat. Unter diesen Umständen schien es mir gerathen, mir keine Aenderungen zu erlauben, indem selbst unbedeutende, nur auf die Form bezügliche Abänderungen möglicherweise den Gedanken erregen könnten, als wolle ich dadurch nachträglich etwas für mich in Anspruch nehmen, was in der ursprünglichen Abhandlung nicht in der Weise stand, oder etwas, was dort stand, verdecken.

Die jetzt erst gemachten Anmerkungen und Zusätze sind in deutlich erkennbarer Weise als neu bezeichnet. Die Anmerkungen sind, um sie von den früher schon vorhandenen Anmerkungen zu unterscheiden, in eckige Klammern geschlossen, und zu jeder Anmerkung, welche mehr als ein blosses Citat enthält, ist noch die Jahreszahl 1864

hinzugefügt. Die Zusätze haben besondere, ebenfalls mit der Jahreszahl 1864 versehene Ueberschriften.

Wenn man hie und da in den Abhandlungen Wiederholungen antrifft, die vielleicht überflüssig scheinen, so wird man das erklärlich finden, wenn man bedenkt, dass die Abhandlungen zu verschiedenen Zeiten im Verlaufe von vierzehn Jahren veröffentlicht wurden, und dass oft zwischen zwei Abhandlungen, welche hier unmittelbar nach einander gedruckt sind, mehrere auf andere Gegenstände bezügliche Abhandlungen von mir erschienen waren. In solchen Fällen war es nothwendig, in der neuen Abhandlung dasjenige, was aus den früheren Abhandlungen zum Verständnisse vorausgesetzt werden musste, noch einmal kurz anzuführen, um den Leser in den richtigen Zusammenhang zu bringen.

Zürich, im August 1864.

R. Clausius.

I N H A L T.

Mathematische Einleitung.

	Seite
Ueber die Behandlung von Differentialgleichungen, welche nicht im gewöhnlichen Sinne integrabel sind	1 bis 15
Bezeichnungswaise	1
Bedingungsgleichung der unmittelbaren Integrabilität und Behandlung der Differentialgleichung für den Fall, wo diese Bedingungsgleichung nicht erfüllt ist	5
Beispiel aus der analytischen Mechanik	8
Hauptunterschied zwischen den Resultaten, welche man in den beiden verschiedenen Fällen erhält	10
Verallgemeinerungen in Bezug auf die Form der Gleichung und die Art ihrer Behandlung	11
Differentialgleichungen zwischen mehr als drei Veränderlichen	13

Abhandlung I.

Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen	16 bis 78
Historische Bemerkungen	16
Erster Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Anführung des Satzes und allgemeine Betrachtungen über denselben	20
Ableitung des analytischen Ausdruckes des Satzes und specielle Form dieses Ausdruckes für vollkommene Gase . .	24
Ableitung der auf Dämpfe bezüglichen Form des Ausdruckes	34
Folgerung aus der für Dämpfe geltenden Form des Ausdruckes; Dampfniederschlag bei der Ausdehnung	38

	Seite
Nebenannahme in Bezug auf vollkommene Gase	41
Specifiche Wärme der Gase	43
Verhalten der Gase bei Volumenänderungen	46
Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.	
Frühere Form des Satzes	48
Abänderung und neue Begründung des Satzes	48
Analytischer Ausdruck des Satzes, insbesondere für Gase und Dämpfe	51
Verbindung der aus diesem Satze abgeleiteten auf Gase bezüglichen Gleichung mit den Ergebnissen des ersten Hauptsatzes und der Nebenannahme. Bestimmung der Carnot'schen Function	55
Bestätigung dieses Schlusses über die Carnot'sche Function .	56
Folgerungen aus der für Dämpfe geltenden Hauptgleichung .	58
Beurtheilung des Werthes der von Roche aufgestellten Formel für die Spannkkräfte der Dämpfe	58
Verhalten des gesättigten Wasserdampfes in Bezug auf das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz	59
Empirische Formel für das Dampfvolumen	66
Vergleichung des Verhaltens des Dampfes mit dem der Kohlensäure	68
Berechnung der Dichtigkeit des gesättigten Dampfes bei verschiedenen Temperaturen	70
Gleichung zur Bestimmung der specifischen Wärme des gesättigten Dampfes	73
Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme . .	75

Zusätze zu Abhandlung I.

Zusatz A. Vervollständigte Ableitung des in Gleichung (3) gegebenen Ausdruckes für die verbrauchte Wärme	79 bis 84
Allgemeinere Differentialgleichung für die Wärmeaufnahme .	79
Anwendung auf zwei verschiedene Arten der Volumenänderung	81
Ausdruck für die verbrauchte Wärme	84
Zusatz B. Integration der Differentialgleichung (II.)	85 bis 87
Verschiedenheit der Gleichung (II.) von den gewöhnlichen Differentialgleichungen zweiter Ordnung. Integrationsverfahren	85
Zweckmässige Form des Integrales durch Einführung der Function U	86
Zusatz C. Ueber die Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfes	87 bis 90
Veränderte Gestalt der empirischen Formel für das Dampfvolumen	88

Inhalt.

XIII

	Seite
Vergleichung mit den Versuchen von Fairbairn und Tate	89
Notiz über den Einfluss des Druckes auf das Gefrieren der Flüssigkeiten	91 bis 95
Theoretische Betrachtung und Versuche von J. und W. Thomson	91
Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf das Gefrieren	91
Anwendung des ersten Hauptsatzes	93
Andere Art der Gefrierpunktsänderung	94

Zusatz zur vorstehenden Notiz.

Ueber den Unterschied zwischen der Gefrierpunktserniedrigung, welche durch Druckänderung bewirkt wird, und derjenigen, welche ohne Druckänderung eintreten kann	96 bis 102
Ableitung der Gleichung für das Gefrieren bei verschiedenen Temperaturen, wenn der Druck unverändert bleibt	96
Ableitung der Gleichung für das Gefrieren bei verschiedenen Temperaturen, wenn der Druck sich in entsprechender Weise ändert.	99
Bemerkung über eine in der Nähe von 0° stattfindende Aenderung der Schmelzwärme	101

Abhandlung II.

Ueber das Verhalten des Dampfes bei der Ausdehnung unter verschiedenen Umständen	103 bis 114
Bemerkung von W. Thomson über den ausströmenden Dampf	103
Unterscheidung verschiedener Fälle der Ausdehnung	104
Behandlung des ersten Falles	104
Behandlung des zweiten Falles	106
Behandlung des dritten Falles	111

Zusatz zu Abhandlung II.

Ueber die Druckverschiedenheiten in einem sich ausbreitenden Gasstrome	115 bis 118
Beobachtung der Druckdifferenz und Grund derselben	115
Thomson's Aussprüche über die Sache.	117

Abhandlung III.

Ueber den theoretischen Zusammenhang zweier empirisch aufgestellter Gesetze über die Spannung und die latente Wärme verschiedener Dämpfe	119 bis 126
--	-------------

	Seite
Beziehung zwischen den verschiedenen Spannungsreihen und Ansprüche darüber von Dalton und Faraday	119
Gleichung von Groshans	121
Empirisches Gesetz über die Verdampfungswärme	122
Zusammenhang beider Gesetze	123
Schluss aus der Verdampfungswärme einer Flüssigkeit auf ihre Spannungsreihe und umgekehrt	125

Abhandlung IV.

Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie	127 bis 154
Zweck der Abhandlung	127
Kurze Anführung des ersten Hauptsatzes und Ableitung der darauf beruhenden Fundamentalgleichungen	128
Form, welche dem zweiten Hauptsatze in Abhandlung I. gegeben ist, und Grund, weshalb diese Form noch unvollkommen ist	138
Grundsatz, auf welchem der Beweis beruht	134
Beschreibung eines vervollständigten Kreisprocesses	135
Zusammenhang zwischen den beiden in dem Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen. Einführung des Aequivalenzwerthes der Verwandlungen. Feststellung des positiven und negativen Sinnes derselben	139
Mathematische Ausdrücke der Aequivalenzwerthe	140
Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen	143
Ausdruck des Aequivalenzwerthes aller Verwandlungen in einem beliebigen Kreisprocesse	144
Für jeden umkehrbaren Kreisprocess muss die algebraische Summe aller Verwandlungen Null sein. Hauptgleichung, welche diesen Satz ausdrückt	145
Speciellere Form der Hauptgleichung und Vergleichung der eingeführten Temperaturfunction mit der Carnot'schen Function	149
Bei nicht umkehrbaren Kreisprocessen kann die Summe aller Verwandlungen nur positiv sein	151
Bestimmung der eingeführten Temperaturfunction	152

Abhandlung V.

Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Dampfmaschine	155 bis 234
Gründe, welche die erneute Betrachtung der Dampfmaschine nöthig machen	155

	Seite
Verschiedene Arten von periodisch wirkenden Maschinen . . .	158
Zurückführung der inneren Vorgänge auf einen Kreisprocess .	159
Hauptgleichungen für Kreisprocesse	160
Nicht umkehrbare Veränderungen	163
Allgemeine Anwendung der für Kreisprocesse geltenden Gleichungen auf die thermodynamischen Maschinen	165
Entwicklung der für Dämpfe im Maximum der Dichte geltenden Hauptgleichungen	167
Volumenänderungen einer aus Dampf und Flüssigkeit bestehenden Masse in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle. Die Grösse des dampfförmigen Theiles, das Volumen und die gethane Arbeit als Functionen der Temperatur bestimmt	172
Allgemeine Betrachtung des Ganges einer Dampfmaschine und Feststellung einiger vereinfachenden Bedingungen	178
Bestimmung der während einer Periode gethaneu Arbeit . . .	181
Specielle Formen des Ausdruckes der Arbeit für Maschinen ohne Expansion und für Maschinen mit vollständiger Expansion	183
Umgekehrtes Verfahren, die Arbeit zu bestimmen	184
Vergleichung der Dampfmaschine mit einer vollkommenen thermodynamischen Maschine	186
Anführung der noch besonders zu betrachtenden Unvollkommenheiten	188
Kurze Darstellung der Pambour'schen Berechnungsweise der Arbeit einer Dampfmaschine	189
Bestimmung der Veränderung, welche eine aus dem Kessel in den Cylinder strömende aus Dampf und Flüssigkeit bestehende Masse erleidet, wenn schädlicher Raum vorhanden ist, und im Cylinder nicht derselbe Druck herrscht, wie im Kessel	194
Grösse der bei diesem Vorgange eintretenden uncompensirten Verwandlung	200
Bestimmung der Arbeit während einer Periode unter Berücksichtigung der genannten Unvollkommenheiten	200
Bestimmung der Arbeit nach dem umgekehrten Verfahren . .	202
Ueber den in den verschiedenen Stadien des Ganges im Cylinder herrschenden Druck und darauf bezügliche Vereinfachungen der Gleichungen	204
Umformung der Gleichungen in der Weise, dass statt gewisser Temperaturen die entsprechenden Volumina als bekannt vorausgesetzt werden	206
Zurückführung des Arbeitswerthes auf eine Gewichtseinheit Dampf	208
Behandlung der Gleichungen bei numerischen Rechnungen . .	209
Bei den Rechnungen angewandte Werthe der specifischen Wärme und der Verdampfungswärme des Wassers	216

	Seite
Numerische Berechnung der Arbeit einer Dampfmaschine ohne Expansion	218
Numerische Berechnung der Arbeit einer Dampfmaschine mit Expansion	223
Zurückführung der Werthe auf eine verbrauchte Wärmeeinheit	227
Berücksichtigung der Reibung	227
Tabelle, enthaltend die für Wasserdampf geltenden Werthe des Druckes p , seines Differentialcoëfficienten $\frac{dp}{dt}$ und des Productes $T \cdot \frac{dp}{dt}$	230
Zusatz zu Abhandlung V.	
Ueber einige zur Erleichterung der Rechnungen angewandte Näherungsformeln	235 bis 241
Wärmemenge, welche dem Dampfe bei der Expansion mit voller Arbeit mitgetheilt werden muss, um theilweisen Niederschlag zu verhindern	235
Dampfniederschlag und gethane Arbeit bei der Expansion in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle	238
Verschiedene Arten der Ausdehnung des Dampfes	240

Abhandlung VI.

Ueber die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit	242 bis 279
Zweck der Abhandlung	242
Ausdruck des zweiten Hauptsatzes in seiner bisherigen Form	244
Gesetz über die Abhängigkeit der wirksamen Kraft der Wärme von der Temperatur. Einführung des Begriffes „Disgregation“	246
Unterscheidung der umkehrbaren und der nicht umkehrbaren Veränderungen	251
Mathematischer Ausdruck des aufgestellten Gesetzes	252
Eine Differentialgleichung von ähnlicher Form, welche aus den schon früher bekannten Gleichungen hervorgeht, und die Art, wie Rankine diese umgeformt hat	257
Satz über die in einem Körper wirklich vorhandene Wärme	264
Frühere Ansichten über diesen Gegenstand	266
Anwendung des Satzes auf chemische Verbindungen	269
Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen in seiner erweiterten Form	270
Berücksichtigung der nicht umkehrbaren Veränderungen und der dabei vorkommenden uncompensirten Verwandlungen	273
Verwandlungswerth der Wärme eines Körpers. Temperatur-	

	Seite
änderungen, welche durch Disgregationsänderungen veranlasst werden. Unmöglichkeit den absoluten Nullpunkt der Temperatur zu erreichen	277

Zusätze zu Abhandlung VI.

Zusatz A. Ueber einige Benennungen	280 bis 286
Verschiedene Namen, welche für die Function <i>U</i> vorgeschlagen sind. Energie des Körpers	280
Wärmeinhalt des Körpers	282
Vorschlag, die nach Wärmemaasse gemessene Arbeit „Werk“ zu nennen	283
Inneres Werk und äusseres Werk. Werkinhalt des Körpers .	283
Werkwärme statt latente Wärme	284
Das Wort „Ergon“ als ein in verschiedenen Sprachen anzuwendender Ausdruck	285
Zusatz B. Ueber die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen	286 bis 296
In wie weit die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen als ein angenähertes Maass für die wahre Wärmecapacität dienen kann	286
Einheiten, welche bei der Angabe der specifischen Wärme der Gase bequem sind	287
Zusammenstellung der für vollkommene Gase geltenden Hauptgleichungen	289
Berechnung der specifischen Wärme bei constantem Volumen aus derjenigen bei constantem Drucke	291
Tabelle	296

Abhandlung VII.

Ueber einen Grundsatz der mechanischen Wärmetheorie.	297 bis 321
Historische Bemerkung über die Umstände, unter welchen der Grundsatz, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, aufgestellt wurde	297
Auffassung dieses Grundsatzes in der Schrift von Zeuner . .	301
Behandlung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie in Rankine's Abhandlungen	303
Fortschreitende Aufstellung und Entwicklung der verschiedenen mit dem zweiten Hauptsatze zusammenhängenden Sätze in den vorstehenden Abhandlungen	308
Einwand von Hirn gegen den Grundsatz	310
Nachweis der Uebereinstimmung der von Hirn angeführten Operation mit dem Grundsatz	315

	Seite
Betrachtung desselben Gegenstandes unter Anwendung des Ver- wandlungswerthes der im Körper enthaltenen Wärme . . .	316

Abhandlung VIII.

Ueber die Concentration von Wärme- und Lichtstrahlen und die Gränzen ihrer Wirkung	322 bis 361
Eine von Rankine ausgesprochene, auf die Concentration der Wärmestrahlen bezügliche Ansicht, welche dem Grundsatz, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, widerspricht, und dadurch zu dieser Abhandlung Veranlassung gegeben hat	322
Grund, weshalb die bisherige Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung zweier Flächen für den vorliegenden Fall nicht ausreicht	325
Bestimmung zusammengehöriger Punkte und zusammengehöri- ger Flächenelemente in drei von den Strahlen durchschnit- tenen Ebenen	330
Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung für den Fall, dass keine Concentration der Strahlen stattfindet	338
Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung zweier Flächene- lemente für den Fall, dass das eine Flächenelement das optische Bild des anderen ist	345
Beziehung zwischen der Vergrößerung und dem Verhältnisse der beiden Kegelöffnungen eines Elementarstrahlenbüschels	350
Allgemeine Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung zwi- schen Flächen, in denen beliebige Concentrationen vor- kommen können	353
Zusammenstellung der Resultate	360

MATHEMATISCHE EINLEITUNG.

Ueber die Behandlung von Differentialgleichungen,
welche nicht im gewöhnlichen Sinne integrabel
sind ¹⁾).

§. 1.

Es sei eine Differentialgleichung von folgender Form gegeben:

$$(1) \quad ds = \varphi(x, y) dx + \psi(x, y) dy,$$

worin $\varphi(x, y)$ und $\psi(x, y)$ zwei beliebige Functionen der Veränderlichen x und y sind, welche Functionen wir der Kürze wegen auch durch einfache Buchstaben M und N bezeichnen können, wodurch die Gleichung folgende etwas bequemere Gestalt annimmt:

$$(1a) \quad ds = M dx + N dy.$$

Diese Gleichung giebt an, um wieviel die Grösse s zunimmt, wenn x und y irgend welche unendlich kleine, durch dx und dy bezeichnete Zunahmen erfahren, wobei eine Abnahme als negative Zunahme gerechnet wird. Jene beiden Functionen, mit welchen die Differentiale dx und dy multiplicirt sind, stellen die *partiellen Differentialcoefficienten* von s nach x und y dar. Man kann daher, wenn man die partiellen Differentialcoefficienten-

¹⁾ Der Hauptinhalt dieser Einleitung ist schon in einer von mir i. J. 1858 in Dinger's Polytechn. Journ. (Bd. CL, S. 29) veröffentlichten Note enthalten.

ten durch die Brüche $\frac{dz}{dx}$ und $\frac{dz}{dy}$ bezeichnet, schreiben:

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{dz}{dx} = \varphi(x, y) = M \\ \frac{dz}{dy} = \psi(x, y) = N. \end{cases}$$

Die Bezeichnung der partiellen Differentialcoefficienten durch die einfachen Brüche $\frac{dz}{dx}$ und $\frac{dz}{dy}$ ist mit einem gewissen Uebelstande behaftet. Setzt man nämlich diese Brüche in die Gleichung (1) resp. (1a) anstatt der betreffenden Functionen ein, so kommt:

$$(3) \quad dz = \frac{dz}{dx} dx + \frac{dz}{dy} dy.$$

Diese Gleichung enthält drei Mal das Zeichen dz mit verschiedenen Bedeutungen. In den beiden an der rechten Seite stehenden Brüchen bedeutet dz ein Mal die Zunahme von z , wenn y constant bleibt, und nur x um dx zunimmt, und das andere Mal die Zunahme von z , wenn x constant bleibt, und nur y um dy zunimmt. An der linken Seite bedeutet dz die Zunahme von z , wenn gleichzeitig x und y um dx und dy zunehmen. Diese Verschiedenheit in der Bedeutung eines und desselben Zeichens, je nach der Zusammenstellung, in der es sich befindet, stört die Uebersichtlichkeit der Gleichung.

Man hat daher für die Schreibweise der partiellen Differentialcoefficienten verschiedene Abänderungsvorschläge gemacht. Euler hat die partiellen Differentialcoefficienten, um sie als solche kenntlich zu machen, in Klammern geschlossen, und dieses Verfahren wird auch jetzt noch vielfach angewendet, wodurch die Gleichung (3) folgende Form annimmt:

$$(3a) \quad dz = \left(\frac{dz}{dx}\right) dx + \left(\frac{dz}{dy}\right) dy.$$

Andere Mathematiker setzen in den partiellen Differentialcoefficienten neben das d des Zählers die Veränderliche, auf deren Veränderung sich der Differentialcoefficient bezieht, als Index, so dass die Gleichung lautet:

$$(3b) \quad dz = \frac{d_x z}{dx} dx + \frac{d_y z}{dy} dy.$$

Behandlung nicht integrierbarer Differentialgleichungen. 3

Noch andere wenden nach dem Vorgange von Jacobi bei den partiellen Differentialcoefficienten im Zähler und Nenner statt des aufrechten d ein rundes ∂ an, also:

$$(3c) \quad ds = \frac{\partial s}{\partial x} dx + \frac{\partial s}{\partial y} dy.$$

Von diesen drei Schreibweisen möchte wohl die unter (3b) angeführte mit den Indices die rationellste sein, denn gerade die *Zähler* der partiellen Differentialcoefficienten sind es, deren Bedeutungen verschieden sind, und diese Verschiedenheit wird durch die Indices klar und bestimmt ausgedrückt. Indessen macht die jedesmalige Hinzufügung eines Index einige Unbequemlichkeit, welche, so klein sie auch im einzelnen Falle ist, doch bei der häufigen Anwendung der partiellen Differentialcoefficienten ins Gewicht fällt. Ausserdem ist zu bemerken, dass in den gewöhnlich vorkommenden Fällen auch die ursprüngliche und bequemste Schreibweise zu keinem Missverständnisse Veranlassung geben kann. Wenn nämlich die beiden Grössen x und y , von denen s abhängt, zwei von einander unabhängige Veränderliche sind, so versteht es sich von selbst, dass in dem Bruche $\frac{ds}{dx}$ unter ds nur diejenige Zunahme von s verstanden sein kann, welche der im Nenner stehenden Zunahme dx der Grösse x entspricht. Die Veränderung, welche die andere Veränderliche y etwa gleichzeitig erleiden kann, und die dadurch bedingte Veränderung von s sind von dem Differentiale dx ganz unabhängig, und der Bruch $\frac{ds}{dx}$ würde somit, wenn diese letztere Veränderung von s in dem Zeichen ds mit einbegriffen wäre, gar keinen bestimmten Sinn haben. Es ist daher meistentheils von geringer Wichtigkeit, ob man zur Bezeichnung der partiellen Differentialcoefficienten die gewöhnlichen Brüche $\frac{ds}{dx}$ und $\frac{ds}{dy}$ anwendet, oder der grösseren Deutlichkeit wegen eine der oben angegebenen abgeänderten Schreibweisen vorzieht.

Nur in einem Falle ist es zum Verständnisse nothwendig, ein unterscheidendes Merkmal zu Hülfe zu nehmen. Es kann nämlich vorkommen, dass die beiden Grössen x und y , von denen s abhängt, nicht unter einander unabhängig sind, sondern die eine durch die andere bestimmt ist, so dass sie als eine Function

derselben betrachtet werden kann. Sei z. B. y als Function von x betrachtet, so ist, wenn x um dx zunimmt, die mit dy bezeichnete gleichzeitige Zunahme von y nicht als eine willkürliche, sondern als eine durch das Differential dx gleich mitbestimmte Grösse anzusehen, welche sich durch den Ausdruck $\frac{dy}{dx} dx$ darstellen lässt. Dadurch geht die Differentialgleichung (3) über in:

$$dz = \frac{dz}{dx} dx + \frac{dz}{dy} \cdot \frac{dy}{dx} dx.$$

Dividirt man diese Gleichung durch dx , so erhält man eine Gleichung, welche, wenn man die Division an der linken Seite auch durch einen einfachen Bruch andeuten wollte, lauten würde:

$$\frac{dz}{dx} = \frac{dz}{dx} + \frac{dz}{dy} \cdot \frac{dy}{dx},$$

worin aber der Bruch $\frac{dz}{dx}$ an der linken Seite eine andere Bedeutung haben würde, als an der rechten Seite.

In einem solchen Falle muss man die beiden Brüche auf irgend eine Weise von einander unterscheiden. Dieses kann entweder dadurch geschehen, dass man für die an der rechten Seite stehenden partiellen Differentialcoefficienten eine der drei erwähnten abgeänderten Schreibweisen anwendet, oder auch dadurch, dass man statt des an der linken Seite stehenden Bruches ein anderes Zeichen setzt. In letzterer Beziehung sind mehrere Vorschläge von verschiedenen Autoren gemacht, nämlich statt $\frac{dz}{dx}$ zu schreiben:

$$\frac{1}{dx} dz \text{ oder } \frac{d(z)}{dx} \text{ oder auch } \frac{dz}{dx}.$$

Da Fälle dieser Art verhältnissmässig selten zu behandeln sind, so kommt wenig darauf an, welches Unterscheidungsmittel man in diesen Fällen anwenden will. Auch kann man, wenn es nöthig scheinen sollte, den Sinn des gewählten Zeichens leicht durch eine beigefügte kurze Bemerkung erläutern.

Ich habe geglaubt, die verschiedenen üblichen Schreibweisen hier etwas näher besprechen zu müssen, weil es gerade bei solchen Betrachtungen, in denen Begriffe vorkommen, an die man

Behandlung nicht integrabler Differentialgleichungen. 5

nicht gewöhnt ist, am leichtesten geschehen kann, dass eine Verschiedenheit der Bezeichnung zu Missverständnissen Veranlassung giebt.

§. 2.

Wir kehren nun zurück zu der unter (1) und (1a) gegebenen Differentialgleichung, nämlich

$$ds = Mdx + Ndy,$$

und stellen die Frage, ob und in welcher Weise man daraus die Grösse s bestimmen kann.

Die Differentialgleichungen dieser Form sind nicht alle als gleichartig zu betrachten, sondern zerfallen je nach der Beschaffenheit der Functionen M und N in zwei Classen, welche sowohl in Bezug auf die Behandlung, die sie erfordern, als auch in Bezug auf das Resultat, zu dem sie führen, wesentlich verschieden sind. Zur ersten Classe gehören die Fälle, wo die Functionen folgende Bedingungsgleichung erfüllen:

$$(4) \quad \frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx},$$

und die zweite Classe umfasst alle Fälle, wo die Functionen diese Bedingungsgleichung nicht erfüllen.

Wenn die Bedingungsgleichung (4) erfüllt ist, so ist der Ausdruck, welcher die rechte Seite der gegebenen Differentialgleichung (1) resp. (1a) bildet, integabel, d. h. er ist das vollständige Differential einer Function von x und y , in welcher diese beiden Veränderlichen als von einander unabhängig betrachtet werden können, und man erhält daher durch Integration eine Gleichung von der Form:

$$(5) \quad s = F(x, y) + \text{Const.}$$

Ist die Bedingungsgleichung (4) nicht erfüllt, so ist die rechte Seite der gegebenen Differentialgleichung nicht integabel, und daraus folgt, dass s sich nicht durch eine Function von x und y darstellen lässt, so lange diese beiden Veränderlichen als von einander unabhängig betrachtet werden. Denn in der That, wenn man setzen wollte:

$$s = F(x, y),$$

so würde man erhalten:

$$M = \frac{dz}{dx} = \frac{dF(x, y)}{dx}$$

$$N = \frac{dz}{dy} = \frac{dF(x, y)}{dy},$$

und daraus würde folgen:

$$\frac{dM}{dy} = \frac{d^2 F(x, y)}{dx dy}$$

$$\frac{dN}{dx} = \frac{d^2 F(x, y)}{dy dx}.$$

Da nun für eine Function von zwei von einander unabhängigen Veränderlichen der Satz gilt, dass, wenn man sie nach beiden Veränderlichen differentiirt, die Ordnung der Differentiationen gleichgültig ist, und man daher setzen kann:

$$\frac{d^2 F(x, y)}{dx dy} = \frac{d^2 F(x, y)}{dy dx},$$

so würde man aus den beiden vorigen Gleichungen wieder zur Gleichung (4) gelangen, von welcher wir in unserem gegenwärtigen Falle angenommen haben, dass sie nicht erfüllt sei.

In einem solchen Falle ist also die Integration in der Weise, dass die Grössen x und y dabei ihre Eigenschaft als von einander unabhängige Veränderliche beibehalten, nicht möglich. Wenn man dagegen zwischen diesen beiden Grössen irgend eine bestimmte Relation annimmt, in Folge deren die eine sich als Function der anderen darstellen lässt, so wird dadurch die Integration der gegebenen Differentialgleichung ausführbar. Setzen wir nämlich:

$$(6) \quad f(x, y) = 0,$$

worin f eine beliebige Function andeutet, so können wir mittelst dieser Gleichung eine der Veränderlichen durch die andere ausdrücken, und dann die so ausgedrückte Veränderliche nebst ihrem Differentiale aus der Differentialgleichung (1) eliminiren. Die allgemeine Form, in welcher die Gleichung (6) gegeben ist, umfasst natürlich auch den speciellen Fall, wo eine der Veränderlichen für sich allein als constant angenommen wird, in welchem Falle das Differential dieser Veränderlichen dadurch, dass es Null wird, ohne Weiteres aus der Differentialgleichung fortfällt, und die Veränderliche selbst einfach durch die betreffende Constante zu ersetzen ist. Nehmen wir nun z. B. an, es

Behandlung nicht integrierbarer Differentialgleichungen. 7

sei die Veränderliche y nebst ihrem Differentiale mit Hülfe der Gleichung (6) aus der Differentialgleichung (1) eliminirt, und die letztere dadurch in folgende einfachere Gestalt gebracht:

$$ds = \Phi(x) dx,$$

so lässt sich die so veränderte Differentialgleichung offenbar integrieren, und giebt eine Gleichung von der Form:

$$(7) \quad s = F(x) + \text{Const.}$$

Demnach sind die beiden Gleichungen (6) und (7) zusammen als eine Auflösung der gegebenen Differentialgleichung zu betrachten. Da die in (6) vorkommende Function $f(x, y)$ eine beliebige ist, und für jede veränderte Form dieser Function auch die in (7) vorkommende Function $F(x)$ im Allgemeinen eine andere wird, so sieht man, dass es unendlich viele Auflösungen dieser Art giebt.

In Bezug auf die Form der Gleichung (7) ist noch zu bemerken, dass dieselbe verschiedene Abänderungen zulässt. Hätte man mittelst der Gleichung (6) x durch y ausgedrückt, und dann die Veränderliche x nebst ihrem Differentiale aus der gegebenen Differentialgleichung eliminirt, so wäre deren Gestalt geworden:

$$ds = \Phi_1(y) dy,$$

und man hätte daraus durch Integration eine Gleichung von der Form

$$(7a) \quad s = F_1(y) + \text{Const.}$$

erhalten. Zu eben dieser Gleichung kann man auch dadurch gelangen, dass man in der durch das zuerst angedeutete Verfahren gewonnenen Gleichung (7) nachträglich mit Hülfe der Gleichung (6) für die Veränderliche x die Veränderliche y einführt. Auch könnte man, statt x vollständig aus (7) zu eliminiren, eine theilweise Elimination von x vornehmen. Wenn nämlich die Function $F(x)$ die Veränderliche x mehrmals in verschiedenen Verbindungen enthält (was man, selbst wenn es in der ursprünglichen Form der Function nicht der Fall sein sollte, leicht durch eine abgeänderte Schreibweise bewirken kann, indem man für x z. B. schreiben kann: $(1-a)x + ax$ oder $\frac{x^{n+1}}{x^n}$), so kann man in einigen Verbindungen y für x einführen, und in anderen x stehen lassen. Dadurch nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$(7b) \quad s = F_2(x, y) + \text{Const.},$$

welche Form die allgemeinere ist, und die beiden anderen als specielle Fälle umfasst.

Es versteht sich aber von selbst, dass diese drei Gleichungen (7), (7a) und (7b), deren jede nur mit der Gleichung (6) zusammen gültig ist, nicht verschiedene Auflösungen, sondern nur verschiedene Ausdrücke einer und derselben Auflösung bilden.

§. 3.

Um deutlich zu erkennen, was es für einen Unterschied für die Sache selbst macht, ob die gegebene Differentialgleichung der ersten oder zweiten Classe angehört, d. h. ob die Bedingungs-gleichung (4) erfüllt ist, oder nicht, wollen wir als Beispiel einen Fall betrachten, welcher einestheils dadurch, dass er sich auf einen anderweitig schon bekannten Gegenstand bezieht, und andernteils durch seine geometrische Anschaulichkeit besonders geeignet ist, eine klare Vorstellung von der Sache zu geben.

Es sei in einer festen Ebene ein beweglicher Punkt p gegeben, dessen Lage zu irgend einer Zeit durch die rechtwinkligen Coordinaten x und y bestimmt sei. Auf diesen Punkt wirke eine Kraft, welche ihn innerhalb der Ebene zu bewegen suche, und welche an verschiedenen Stellen der Ebene verschiedene Stärke und Richtung haben kann. Wenn nun der Punkt unter dem Einflusse dieser Kraft sich bewegt, so wird dabei von der Kraft eine gewisse *Arbeit* gethan, und diese soll bestimmt werden.

Sei ds ein Wegelement, welches der Punkt beschreibt, und S diejenige Componente der wirksamen Kraft, welche in die Richtung dieses Wegelementes fällt, so ist das Arbeitselement, welches bei dieser kleinen Bewegung von der Kraft gethan wird, und welches dW heisse, bestimmt durch die Gleichung:

$$(8) \quad dW = S ds.$$

Diese Gleichung lässt sich in eine andere, für die Behandlung bequemere Form bringen. Sei P die ganze Kraft, welche an der Stelle wirkt, wo das Element ds sich befindet, und φ der Winkel zwischen der Richtung der Kraft und der des Wegelementes, so ist $S = \cos \varphi \cdot P$, und es kommt also:

$$(9) \quad dW = \cos \varphi \cdot P ds.$$

Bezeichnen wir nun mit X und Y die beiden in die Coordinatenrichtungen fallenden Componenten der Kraft P , dann werden die

Behandlung nicht integrierbarer Differentialgleichungen. 9
 Cosinus der Winkel, welche die Kraft mit den Coordinatenrichtungen bildet, durch

$$\frac{X}{P} \text{ und } \frac{Y}{P}$$

dargestellt. Verstehen wir ferner unter dx und dy die Zunahmen, welche die Coordinaten x und y des Punctes p erfahren, wenn der Punct sich um das Wegelement ds fortbewegt, dann werden die Cosinus der Winkel, welche das Wegelement mit den Coordinatenrichtungen bildet, durch

$$\frac{dx}{ds} \text{ und } \frac{dy}{ds}$$

dargestellt. Daraus folgt, dass für den Cosinus des Winkels φ , welchen die Kraft und das Wegelement unter einander bilden, folgende Gleichung gilt:

$$\cos \varphi = \frac{X}{P} \cdot \frac{dx}{ds} + \frac{Y}{P} \cdot \frac{dy}{ds}.$$

Durch Einsetzung dieses Ausdrucks in die Gleichung (9) geht diese über in:

$$(10) \quad dW = X dx + Y dy.$$

Dieses ist eine Differentialgleichung von derselben Form, wie die unter (1) und (1a) gegebene, nur dass die Bezeichnung etwas anders gewählt ist. Statt des Buchstaben z ist der für die Arbeit gebräuchlichere Buchstabe W gewählt und statt der Buchstaben M und N , welche oben als abgekürzte Zeichen für die Functionen $\varphi(x,y)$ und $\psi(x,y)$ eingeführt wurden, sind hier die für die Kraftcomponenten üblichen Buchstaben X und Y gesetzt, welche ebenfalls beliebige Functionen der Coordinaten darstellen, da, wie schon gesagt, die Kraft P , welche auf den beweglichen Punct p wirkt, an verschiedenen Stellen der Ebene in Bezug auf Stärke und Richtung nach beliebigen Gesetzen verschieden sein kann.

Wenn man aus dieser Gleichung durch Integration die Arbeit für eine endliche Bewegung ableiten will, so fragt es sich zunächst, ob die der Gleichung (4) entsprechende Bedingungsgleichung

$$\frac{dX}{dy} = \frac{dY}{dx}$$

erfüllt ist, oder nicht. Im *ersten* Falle erhält man ohne Weiteres eine Gleichung von der Form:

$$(11) \quad W = F(x,y) + \text{Const.}$$

Im *zweiten* Falle dagegen muss man erst eine Relation zwischen den Veränderlichen x und y annehmen, um die Integration ausführen zu können, und erhält daher ein System von Gleichungen von der Form:

$$(12) \quad \begin{cases} f(x, y) = 0 \\ W = F(x, y) + \text{Const.} \end{cases}$$

§. 4.

Die geometrische Bedeutung dieser beiden verschiedenen Resultate lässt sich leicht erkennen.

Nehmen wir an, der Punkt p bewege sich von einem gegebenen Anfangspuncte x_0, y_0 bis zu einem gegebenen Endpuncte x_1, y_1 , so können wir im ersten Falle die Arbeit, welche bei dieser Bewegung von der wirksamen Kraft gethan wird, sofort angeben, ohne dass wir dazu den Verlauf der Bewegung selbst zu kennen brauchen. Diese Arbeit wird nämlich ausgedrückt durch die Differenz:

$$F(x_1, y_1) - F(x_0, y_0).$$

Während also der bewegliche Punkt auf sehr verschiedenen Wegen von der einen Stelle zur anderen gelangen kann, ist die Grösse der Arbeit, welche die Kraft dabei thut, davon ganz unabhängig, und ist vollständig bestimmt, sobald der Anfangs- und Endpunct der Bewegung gegeben sind.

Anders im zweiten Falle. In dem auf diesen Fall bezüglichen Systeme von zwei Gleichungen (12) ist die erste Gleichung beliebig, und die zweite ist von der ersten in der Weise abhängig, dass sie erst dann bestimmt werden kann, wenn diese gegeben ist, indem je nach der verschiedenen Form, welche man für die Function $f(x, y)$ wählt, auch die Function $F(x, y)$ verschieden ausfällt. Die erste Gleichung ist die Gleichung einer Curve, und man kann daher das eben Gesagte geometrisch folgendermaassen aussprechen: die Arbeit, welche die wirksame Kraft bei der Bewegung des Punctes p thut, lässt sich in diesem Falle erst dann bestimmen, wenn der ganze Verlauf der Curve, auf welcher der Punkt sich bewegt, bekannt ist. Wenn der Anfangs- und Endpunct der Bewegung im Voraus gegeben sind, so muss jene erste Gleichung so gewählt werden, dass die ihr entsprechende Curve durch diese beiden Puncte geht; dabei sind aber noch unendlich viele Gestalten der Curve möglich, für welche man, trotz ihrer

Behandlung nicht integrierbarer Differentialgleichungen. 11

gleichen Gränzpuncte, unendlich viele verschiedene Arbeitsgrößen erhält.

Nimmt man speciell an, der Punct p solle eine geschlossene Curve beschreiben, so dass der Endpunct seiner Bewegung mit dem Anfangspuncte zusammenfalle, und somit die Coordinaten x_1, y_1 dieselben Werthe haben, wie x_0, y_0 , so ist für diese Bewegung im ersten Falle die Arbeit gleich Null; im zweiten Falle dagegen braucht sie nicht gleich Null zu sein, sondern kann irgend einen positiven oder negativen Werth haben.

Durch dieses aus der analytischen Mechanik entnommene Beispiel wird es auch recht klar, wie eine Grösse, welche sich nicht durch eine Function von x und y (so lange diese letzteren als von einander unabhängige Veränderliche betrachtet werden) darstellen lässt, doch partielle Differentialcoefficienten nach x und y haben kann, die durch bestimmte Functionen dieser Veränderlichen ausgedrückt werden. Denn offenbar sind die Kraftcomponenten X und Y im strengen Sinne des Wortes *die partiellen Differentialcoefficienten der Arbeit W nach x und y* zu nennen, da, wenn x um dx wächst, während y constant bleibt, die Arbeit um $X dx$ zunimmt, und wenn y um dy wächst, während x constant bleibt, die Arbeit um $Y dy$ zunimmt. Man kann daher auch, mag nun W eine solche Grösse sein, die sich allgemein durch eine Function von x und y darstellen lässt, oder eine solche Grösse, die sich erst dann bestimmen lässt, wenn der Weg, welchen der Punkt beschreibt, bekannt ist, für die partiellen Differentialcoefficienten von W die gewöhnliche Bezeichnung anwenden, und demnach schreiben:

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{dW}{dx} = X \\ \frac{dW}{dy} = Y. \end{cases}$$

§. 5.

Es wurde oben für den Fall, wo die in der Differentialgleichung (1) resp. (1a) vorkommenden Functionen $\varphi(x, y)$ und $\psi(x, y)$ oder M und N der Bedingungsgleichung (4) nicht genügen, zur Ausführung der Integration eine Relation zwischen den Veränderlichen x und y angenommen, welche durch die Gleichung

$$f(x, y) = 0$$

ausgedrückt wurde. Dieses lässt sich sofort dahin verallgemeinern, dass statt der Gleichung zwischen den beiden Veränderlichen x und y eine Gleichung angenommen werden kann, welche alle drei Veränderliche x , y und z , oder irgend welche dieser drei Veränderlichen enthält, und daher unter der Form.

$$(14) \quad f(x, y, z) = 0$$

darzustellen ist. Wenn man mit Hülfe dieser Gleichung eine der drei Veränderlichen aus der gegebenen Differentialgleichung eliminirt, so erhält man eine Differentialgleichung zwischen zwei Veränderlichen, welche sich immer integrieren lässt.

Ausser dieser Verallgemeinerung würden, wenn wir alle bei vollständigen Differentialgleichungen erster Ordnung zwischen drei Veränderlichen vorkommenden Fälle erschöpfen wollten, noch verschiedene andere Erweiterungen unserer obigen Betrachtungen nöthig sein.

Die unter (1) angeführte Differentialgleichung ist nur eine beschränkte Form dieser Art von Gleichungen, indem statt der darin befindlichen Functionen der beiden Veränderlichen x und y auch Functionen aller drei Veränderlichen vorkommen können, und die Gleichung lauten kann:

$$(15) \quad \varphi(x, y, z) dx + \psi(x, y, z) dy + \chi(x, y, z) dz = 0.$$

Wenn die Differentialgleichung diese allgemeinere Form hat, so nimmt auch die Bedingungsgleichung, welche erfüllt sein muss, damit die Integration ohne Zuhilfenahme einer weiteren Relation zwischen den Veränderlichen ausführbar ist, eine complicirtere Gestalt an, als die unter (4) gegebene. Ferner ist für den Fall, wo die Bedingungsgleichung nicht erfüllt, und daher die Differentialgleichung nicht von selbst integrirbar ist, zu bemerken, dass die Relation, welche, um die Integration ausführbar zu machen, gegeben oder in irgend einer gestellten Bedingung enthalten sein muss, nicht gerade die Form einer primitiven Gleichung zu haben braucht, sondern selbst ebenfalls eine Differentialgleichung sein kann. Auch in der Behandlungsart der Gleichungen und der Ausdrucksweise des Resultates können manche Verschiedenheiten vorkommen.

Indessen ist es nicht nothwendig, auf alle diese Erweiterungen hier einzugehen, da schon das bisher Gesagte genügt, um die im Folgenden entwickelten Gleichungen und die mit ihnen vorgenommenen Operationen verständlich zu machen.

§. 6.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass die Betrachtungen, welche hier für vollständige Differentialgleichungen zwischen drei Veränderlichen angestellt sind, sich in ähnlicher Weise auch auf vollständige Differentialgleichungen zwischen vier und mehreren Veränderlichen ausdehnen lassen, und bei diesen ebenfalls zu entsprechenden Unterschieden führen. In dieser Beziehung will ich nur einen einfachen speciellen Fall anführen, welcher aus der Mechanik sehr bekannt ist, und sich bequem an das oben benutzte Beispiel anschliesst.

Es sei ein im Raume beweglicher Punct p gegeben, dessen rechtwinklige Coordinaten zu irgend einer Zeit x, y, z seien. Auf diesen Punct wirke eine Kraft P , welche an verschiedenen Stellen des Raumes nach Grösse und Richtung verschieden sein kann. Es soll bestimmt werden, welche Arbeit von dieser Kraft bei irgend einer Bewegung des Punctes gethan wird.

Sei ds ein Wegelement, und φ der Winkel, welchen dasselbe mit der Richtung der Kraft bildet, so gilt für das mit dW bezeichnete Arbeitselement wieder die Gleichung:

$$dW = \cos \varphi \cdot P ds.$$

Um diesen Ausdruck umzuformen, bezeichnen wir mit X, Y, Z die drei in die Coordinatenrichtungen fallenden Componenten der Kraft P . Dann sind die Cosinus der Winkel, welche die Kraft-Richtung mit den drei Coordinatenrichtungen bildet, gleich den Brüchen:

$$\frac{X}{P}, \frac{Y}{P}, \frac{Z}{P}.$$

Seien ferner dx, dy, dz die Zunahmen der Coordinaten x, y, z des Punctes p bei der Bewegung um das Wegelement ds , dann sind die Cosinus der Winkel, welche das Wegelement mit den drei Coordinatenrichtungen bildet, auszudrücken durch:

$$\frac{dx}{ds}, \frac{dy}{ds}, \frac{dz}{ds}.$$

Hieraus folgt, dass der Cosinus des Winkels φ , welchen das Wegelement mit der Kraft-Richtung bildet, bestimmt wird durch die Gleichung:

$$\cos \varphi = \frac{X}{P} \cdot \frac{dx}{ds} + \frac{Y}{P} \cdot \frac{dy}{ds} + \frac{Z}{P} \cdot \frac{dz}{ds}.$$

Durch Einsetzung dieses Werthes von $\cos \varphi$ in den vorher gegebenen Ausdruck von dW kommt:

$$(16) \quad dW = X dx + Y dy + Z ds.$$

Dieses ist die Differentialgleichung zur Bestimmung der Arbeit. Die hierin vorkommenden Grössen X, Y, Z sind ganz beliebige Functionen der Coordinaten x, y, z ; denn, welches auch die Werthe dieser drei Componenten an verschiedenen Stellen des Raumes sein mögen, immer lässt sich daraus eine Kraft P zusammensetzen.

Bei der Behandlung dieser Gleichung sind zunächst folgende drei Bedingungsgleichungen zu betrachten:

$$(17) \quad \frac{dX}{dy} = \frac{dY}{dx}; \quad \frac{dY}{ds} = \frac{dZ}{dy}; \quad \frac{dZ}{dx} = \frac{dX}{ds},$$

und es kommt darauf an, ob die Functionen X, Y, Z diesen drei Bedingungsgleichungen genügen oder nicht.

Wenn die drei Bedingungsgleichungen erfüllt sind, so ist der Ausdruck an der rechten Seite von (16) das vollständige Differential einer Function von x, y, z , worin diese drei Veränderlichen als von einander unabhängig betrachtet werden können. Man kann daher die Integration ohne Weiteres ausführen, und erhält dadurch eine Gleichung von der Form:

$$(18) \quad W = F(x, y, z) + \text{Const.}$$

Denken wir uns nun, dass der bewegliche Punkt p sich von irgend einem gegebenen Anfangspunkte x_0, y_0, z_0 bis zu einem gegebenen Endpunkte x_1, y_1, z_1 bewegen soll, so wird die dabei von der Kraft gethane Arbeit dargestellt durch die Differenz:

$$F(x_1, y_1, z_1) - F(x_0, y_0, z_0).$$

Die Arbeit ist also durch den Anfangs- und Endpunkt der Bewegung vollständig bestimmt, und daraus folgt, dass, wenn der bewegliche Punkt sich auf verschiedenen Wegen von dem ersten dieser beiden Punkte zum zweiten bewegt, die dabei von der Kraft gethane Arbeit immer dieselbe ist.

Wenn die drei Bedingungsgleichungen (17) nicht erfüllt sind, so lässt sich die Integration in der vorigen Allgemeinheit nicht ausführen. Sobald aber der Weg, auf dem die Bewegung stattfindet, bekannt ist, so wird dadurch die Integration möglich. Wenn in diesem Falle zwei Punkte als Anfangs- und Endpunkt

Behandlung nicht integrierbarer Differentialgleichungen. 15

der Bewegung gegeben sind, und man sich zwischen diesen Punkten verschiedene Curven gezogen denkt, in welchen der Punkt p sich bewegen soll, so erhält man für jeden dieser Wege einen bestimmten Werth der Arbeit, aber die den verschiedenen Wegen entsprechenden Arbeitswerthe brauchen nicht, wie im vorigen Falle, unter einander gleich zu sein, sondern sind im Allgemeinen verschieden.

ABHANDLUNG I.

Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ab- leiten lassen.

Vorgetragen in der Berliner Acad. Feb. 1850, abgedruckt in Poggendorff's Annalen, März- und Aprilheft 1850, Bd. LXXIX, S. 368 u. 500, und im Philosophical Magazine 4th Ser., Vol. II, p. 1 u. 102.

Seit man mit Hülfe der Dampfmaschinen die Wärme als bewegende Kraft benutzt, und dadurch practisch darauf hingewiesen hat, eine gewisse Arbeitsgrösse als Aequivalent für die dazu nöthige Wärme zu betrachten, lag es nahe, auch theoretisch eine bestimmte Beziehung zwischen einer Wärmemenge und der durch sie möglicher Weise hervorzubringenden Arbeit vorauszusetzen und diese Beziehung zu benutzen, um aus ihr Schlüsse über das Wesen und die Gesetze der Wärme selbst abzuleiten. Es sind auch in der That schon einige erfolgreiche Versuche der Art gemacht; doch glaube ich, dass der Gegenstand damit noch nicht erschöpft ist, sondern die fortgesetzte Beachtung der Physiker verdient, indem sich theils gegen die bisher gezogenen Schlüsse noch erhebliche Einwendungen machen lassen, theils andere Schlüsse, zu welchen sich Gelegenheit bietet, und welche zur Begründung und Vervollständigung der Wärmetheorie wesentlich beitragen können, entweder noch ganz unerwähnt geblieben, oder doch noch nicht mit hinlänglicher Bestimmtheit ausgesprochen sind.

Die wichtigste hierher gehörige Untersuchung rührt von S. Carnot her ¹⁾ und die Ideen dieses Autors sind später noch auf eine sehr geschickte Weise von Clapeyron *analytisch* dargestellt ²⁾. Carnot weist nach, dass jederzeit, wenn Arbeit durch Wärme geleistet wird, und nicht zugleich eine bleibende Veränderung in dem Zustande des wirksamen Körpers eintritt, eine gewisse Wärmemenge von einem warmen zu einem kalten Körper übergeht, wie z. B. bei der Dampfmaschine durch Vermittelung des Dampfes, welcher sich im Kessel entwickelt und dann im Condensator wieder niederschlägt, Wärme vom Heerde zum Condensator übertragen wird. Diese *Übertragung* nun betrachtet er als die der hervorgebrachten Arbeit entsprechende Wärmeveränderung. Er sagt ausdrücklich, dass dabei keine Wärme *verloren* gehe, sondern die *Quantität* derselben unverändert bleibe, indem er hinzufügt: „Diese Thatsache ist nie bezweifelt worden; sie ist zuerst ohne Untersuchung angenommen, und dann in vielen Fällen durch calorimetrische Versuche bestätigt. Sie zu verneinen würde heissen, die ganze Theorie der Wärme, in welcher sie der Hauptgrundsatz ist, umstossen“.

Ich weiss indessen nicht, dass es experimentell hinlänglich feststeht, dass bei der Erzeugung von Arbeit nie ein Verlust von Wärme stattfindet; vielmehr kann man vielleicht mit grösserem Rechte das Gegentheil behaupten, dass, wenn ein solcher Verlust auch noch nicht direct nachgewiesen ist, er doch durch andere Thatsachen nicht nur zulässig, sondern sogar höchst wahrscheinlich gemacht wird. Wenn man annimmt, die Wärme könne, ebenso wie ein Stoff, nicht an Quantität geringer werden, so muss man auch annehmen, dass sie sich nicht vermehren könne. Es ist aber fast unmöglich z. B. die durch Reibung verursachte Erwärmung ohne eine Vermehrung der Wärmequantität zu erklären,

¹⁾ *Reflexions sur la puissance motrice du feu, et sur les machines propres à développer cette puissance, par S. Carnot. Paris 1824.* Ich habe mir dieses Werk selbst nicht verschaffen können, sondern kenne es nur aus den Bearbeitungen von Clapeyron und Thomson, und aus der letzteren sind auch die weiter unten angeführten Stellen entnommen. — [Später habe ich die Schrift kennen gelernt, und habe meine früheren Ansichten über ihren Inhalt, welche ich aus den genannten Bearbeitungen geschöpft hatte, bestätigt gefunden. 1864.]

²⁾ *Journ. de l'école polytechnique T. XIV. (1834) und Pogg. Ann. Bd. LIX.*

und durch die sorgfältigen Versuche von Joule, bei welchen auf sehr verschiedene Weisen unter Anwendung von mechanischer Arbeit Erwärmung hervorgerufen wurde, ist ausser der Möglichkeit, die Wärmequantität überhaupt zu vermehren, auch der Satz, dass die Menge der neu erzeugten Wärme der dazu angewandten Arbeit proportional sei, fast zur Gewissheit geworden. Dazu kommt noch, dass in neuerer Zeit immer noch mehr Thatsachen bekannt werden, welche dafür sprechen, dass die Wärme nicht ein Stoff sei, sondern in einer Bewegung der kleinsten Theile der Körper bestehe. Wenn dieses richtig ist, so muss sich auf die Wärme auch der allgemeine Satz der Mechanik anwenden lassen, dass eine vorhandene Bewegung sich in Arbeit umsetzen kann, und zwar so, dass der Verlust an lebendiger Kraft der geleisteten Arbeit proportional ist.

Diese Umstände, welche auch Carnot sehr wohl kannte, und deren Gewicht er ausdrücklich zugestanden hat, fordern dringend dazu auf, die Vergleichung zwischen Wärme und Arbeit auch unter der abweichenden Voraussetzung vorzunehmen, dass zur Erzeugung von Arbeit nicht bloss eine Aenderung in der *Vertheilung* der Wärme, sondern auch ein wirklicher *Verbrauch* von Wärme nöthig sei, und dass umgekehrt durch Verbrauch von Arbeit wiederum Wärme *erzeugt* werden könne.

In einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung von Holtzmann¹⁾ scheint es anfangs, als wolle der Verfasser den Gegenstand von diesem letzteren Gesichtspuncte aus betrachten. Er sagt (S. 7): „die Wirkung der zu dem Gase getretenen Wärme ist somit entweder Temperaturerhöhung, verbunden mit Vermehrung der Elasticität, oder eine mechanische Arbeit, oder eine Verbindung von beiden, und eine mechanische Arbeit ist das Aequivalent der Temperaturerhöhung. Die Wärme kann man nur durch ihre Wirkungen messen; von den beiden genannten Wirkungen passt hierzu besonders die mechanische Arbeit, und diese soll in dem Folgenden hierzu gewählt werden. Ich nenne Wärmeeinheit die Wärme, welche bei ihrem Zutritte zu Gas die mechanische Arbeit a zu leisten vermag, d. h. um bestimmte Maasse zu gebrauchen, die a Kilogramme auf 1 Meter erheben kann“. Später (S. 12) bestimmt er auch den Zahlenwerth der

¹⁾ Ueber die Wärme und Elasticität der Gase und Dämpfe; von C. Holtzmann. Mannheim 1845; auch Pogg. Ann. Bd. 72a.

Constanten a auf dieselbe Weise, wie es schon früher von Mayer geschehen ist ¹⁾, und erhält eine Zahl, die ganz dem von Joule auf verschiedene andere Weisen bestimmten Wärmeäquivalente entspricht. Bei der weitem Ausführung der Theorie aber, nämlich bei der Entwicklung der Gleichungen, durch welche die von ihm gezogenen Schlüsse vermittelt werden, verfährt er ebenso wie Clapeyron, so dass darin doch wieder stillschweigend die Annahme liegt, dass die Quantität der Wärme constant sei.

Viel klarer ist der Unterschied der beiden Betrachtungsweisen von W. Thomson aufgefasst, welcher die Carnot'sche Abhandlung durch Anwendung der neueren Beobachtungen von Regnault über die Spannkraft und latente Wärme des Wasserdampfes vervollständigt hat ²⁾. Dieser spricht die Hindernisse, welche der unbedingten Annahme der Carnot'schen Theorie entgegenstehen, bestimmt aus, mit besonderer Hinweisung auf die Untersuchungen von Joule, und hebt auch einen principiellen Einwand, der sich dagegen machen lässt, hervor. Wenn nämlich auch bei jeder Erzeugung von Arbeit, sofern der wirksame Körper nach ihrer Erzeugung wieder in demselben Zustande ist, wie vorher, Wärme aus einem warmen in einen kalten Körper übergeht, so wird doch nicht umgekehrt bei jedem solchen Uebergange auch Arbeit erzeugt, sondern die Wärme kann auch durch einfache Leitung übergeführt werden, und in allen diesen Fällen würde also, wenn der blosse Uebergang von Wärme das wahre Aequivalent der Arbeit wäre, ein Verlust von Arbeitskraft in der Natur stattfinden, was nicht wohl denkbar ist. Dessen ungeachtet kommt er zu dem Schlusse, dass bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft das von Carnot angenommene Princip doch noch als die wahrscheinlichste Grundlage einer Untersuchung über die bewegende Kraft der Wärme zu betrachten sei, indem er sagt: „wenn wir dieses Princip verlassen, so stossen wir auf unzählige andere Schwierigkeiten, welche ohne fernere experimentelle Untersuchung und ohne einen vollständigen Neubau der Wärmetheorie von Grund auf unüberwindlich sind“.

Ich glaube aber, dass man vor diesen Schwierigkeiten nicht zurückschrecken darf, und sich vielmehr mit den Folgen der Idee,

¹⁾ Ann. der Chem. und Pharm. von Wöhler und Liebig, Bd. XLII. S. 239.

²⁾ *Transact. of the Royal Soc. of Edinb. V. XVI.*

dass die Wärme eine Bewegung sei, möglichst vertraut machen muss, indem man nur dadurch die Mittel gewinnen kann, dieselbe zu bestätigen oder zu widerlegen. Auch halte ich die Schwierigkeiten nicht für so bedeutend, wie Thomson, denn wenn man auch in der bisher gebräuchlichen *Vorstellungsweise* Einiges ändern muss, so kann ich doch mit *erwiesenen Thatsachen* nirgends einen Widerspruch finden. Es ist nicht einmal nöthig, die Carnot'sche Theorie dabei ganz zu verwerfen, wozu man sich gewiss schwer entschliessen würde, da sie zum Theil durch die Erfahrung eine auffallende Bestätigung gefunden hat. Bei näherer Betrachtung findet man aber, dass nicht das eigentliche Grundprincip von Carnot, sondern nur der Zusatz, *dass keine Wärme verloren gehe*, der neuen Betrachtungsweise entgegensteht, denn es kann bei der Erzeugung von Arbeit sehr wohl beides gleichzeitig stattfinden, dass eine gewisse Wärmemenge *verbraucht* und eine andere von einem warmen zu einem kalten Körper *übergeführt* wird, und beide Wärmemengen können zu der erzeugten Arbeit in bestimmter Beziehung stehen. Es wird dieses im Nachstehenden noch deutlicher werden, und es wird sich dabei zeigen, dass die aus beiden Annahmen gefolgerten Schlüsse nicht nur neben einander bestehen können, sondern sich sogar gegenseitig bestätigen.

I. Folgerungen aus dem Grundsatz über die Aequivalenz von Wärme und Arbeit.

Es soll hier auf die Art der Bewegung, welche man sich etwa im Innern der Körper vorstellen kann, nicht näher eingegangen, sondern nur im Allgemeinen angenommen werden, dass eine Bewegung der Theilchen bestehe, und dass die Wärme das Maass der lebendigen Kraft derselben sei, oder vielmehr noch allgemeiner, es soll nur ein durch jene Annahme bedingter Satz als Grundsatz hingestellt werden, nämlich

dass in allen Fällen, wo durch Wärme Arbeit entstehe, eine der erzeugten Arbeit proportionale Wärmemenge verbraucht werde, und dass umgekehrt durch Verbrauch einer ebenso grossen Arbeit dieselbe Wärmemenge erzeugt werden könne.

Bevor wir zu der mathematischen Behandlung dieses Grundsatzes übergehen, mögen einige unmittelbare Folgerungen vorausgeschickt werden, welche auf die ganze Betrachtungsweise der

Wärme von Einfluss sind, und welche sich auch schon ohne die bestimmtere Begründung, die sie weiterhin durch die Rechnung finden sollen, verstehen lassen.

Man spricht häufig von der *Gesamtwärme* der Körper, besonders der Gase und Dämpfe, indem man darunter die Summe der freien und latenten Wärme versteht, und annimmt, dass diese eine nur vom gegenwärtigen Zustande des betrachteten Körpers abhängige Grösse sei, so dass, wenn man alle übrigen physikalischen Eigenschaften desselben, seine Temperatur, seine Dichte etc. kenne, auch die in ihm enthaltene Gesamtwärme vollkommen bestimmt sei¹⁾. Diese Annahme ist aber nach dem vorigen Grundsätze nicht mehr zulässig. Wenn nämlich ein Körper in einem bestimmten Zustande z. B. eine Quantität Gas bei der Temperatur t_0 und dem Volumen v_0 gegeben ist, und man nimmt nun verschiedene Veränderungen in Bezug auf Temperatur und Volumen mit ihm vor, bringt es aber schliesslich wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück, so müsste jener Annahme nach auch seine Gesamtwärme wieder dieselbe sein, wie zu Anfang, woraus folgt, dass, wenn ihm während eines Theiles der Veränderungen Wärme von Aussen mitgetheilt wurde, es während des anderen Theiles wieder dieselbe Wärmemenge nach Aussen abgegeben haben müsste. Nun wird aber bei jeder Veränderung des Volumens eine gewisse Arbeit von dem Gase geleistet oder verbraucht, indem es bei der Ausdehnung einen äussern Druck zurückschiebt, und umgekehrt die Zusammendrückung nur durch Vorrücken des äussern Druckes bewirkt werden kann. Wenn also unter den mit ihm vorgenommenen Veränderungen auch Volumenveränderungen vorkamen, so muss auch hier Arbeit geleistet und verbraucht sein. Es ist aber nicht nöthig, dass zuletzt, wenn es wieder bei seinem ursprünglichen Zustande angelangt ist, die im Ganzen erzeugte Arbeit der verbrauchten gerade gleich sei, so dass sie sich gegenseitig aufheben, sondern es kann ein Ueber-

¹⁾ [Das oben Gesagte wird vielleicht klarer durch folgende Ausdrucksweise. Man verstand früher unter *Gesamtwärme* diejenige Wärmemenge, welche man einem Körper im Ganzen mittheilen muss, um ihn aus einem gegebenen Anfangszustande in irgend einen anderen Zustand zu bringen, und meinte dabei, diese Wärmemenge sei, wenn der Anfangszustand als bekannt vorausgesetzt wird, vollständig bestimmt durch den Zustand, in welchem der Körper sich augenblicklich befindet, unabhängig davon, auf welche Weise er in diesen Zustand gelangt ist. 1864.]

schuss der einen oder der anderen stattfinden, jenachdem die Zusammendrückung bei niederer oder höherer Temperatur, als die Ausdehnung, bewirkt wurde, was weiter unten noch bestimmter nachgewiesen werden soll. Diesem Ueberschusse an erzeugter oder verbrauchter Arbeit muss dann dem Grundsätze nach auch ein proportionaler Ueberschuss an verbrauchter oder erzeugter Wärme entsprechen, und das Gas kann also nicht ebenso viel Wärme nach Aussen abgeben, als von Aussen empfangen haben.

Derselbe Widerspruch mit der gebräuchlichen Annahme über die *Gesamtwärme* lässt sich noch auf eine etwas andere Weise darstellen. Wenn das Gas von t_0 und v_0 auf die höhere Temperatur t_1 und das grössere Volumen v_1 gebracht werden soll, so würde die Wärmemenge, die ihm dazu mitgetheilt werden muss, nach jener Annahme von der Weise, in welcher die Veränderung geschieht, unabhängig sein; aus dem obigen Grundsätze aber ergibt sie sich als verschieden, jenachdem man das Gas erst bei dem constanten Volumen v_0 erwärmt und dann bei der constanten Temperatur t_1 sich ausdehnen lässt, oder erst die Ausdehnung bei der Temperatur t_0 geschehen lässt, und dann die Erwärmung vornimmt, oder Ausdehnung und Erwärmung in irgend einer anderen Art wechseln oder auch beide gleichzeitig stattfinden lässt; denn in allen diesen Fällen ist die vom Gase geleistete Arbeit verschieden.

Ebenso muss es, wenn eine Quantität Wasser von der Temperatur t_0 in Dampf von der Temperatur t_1 und dem Volumen v_1 gebracht werden soll, in Bezug auf die dazu nöthige Wärmemenge einen Unterschied machen, ob man das Wasser erst als solches bis t_1 erwärmt, und dann verdampfen lässt, oder es bei t_0 verdampfen lässt, und dann den Dampf auf das geforderte Volumen und die geforderte Temperatur v_1 und t_1 bringt, oder endlich die Verdampfung bei irgend einer mittleren Temperatur geschehen lässt.

Hieraus und aus der unmittelbaren Betrachtung des Grundsatzes übersieht man auch, welche Vorstellung man sich von der *latenten* Wärme bilden muss. Nehmen wir wieder das zuletzt angewandte Beispiel, so unterscheiden wir in der Wärmemenge, welche dem Wasser bei seinen Veränderungen mitgetheilt werden muss, die *freie* und *latente* Wärme. Von diesen dürfen wir aber in dem gebildeten Dampfe nur die erstere als wirklich vorhanden betrachten. Die letztere ist nicht bloss, wie der Name andeutet,

für unsere Wahrnehmung *verborgen*, sondern *überhaupt nicht vorhanden*; sie ist während der Veränderungen zu Arbeit *verbraucht*.

In der verbrauchten Wärme müssen wir wiederum noch eine Unterscheidung einführen. Die geleistete Arbeit ist nämlich von zweifacher Art. Erstens gehört eine gewisse Arbeit dazu, um die gegenseitige Anziehungskraft der Theilchen des Wassers zu überwinden, und sie bis zu der Entfernung von einander zu trennen, in welcher sie sich beim Dampfe befinden. Zweitens muss der Dampf bei seiner Entwicklung einen äusseren Druck zurückschieben, um sich Raum zu schaffen. Die erstere Arbeit wollen wir die *innere*, die letztere die *äussere* nennen, und danach auch die latente Wärme eintheilen.

In Bezug auf die *innere* Arbeit kann es keinen Unterschied machen, ob die Verdampfung bei t_0 oder bei t_1 oder bei einer mittleren Temperatur geschieht, indem wir die anziehende Kraft der Theilchen, welche zu überwinden ist, als unveränderlich betrachten müssen¹⁾. Die *äussere* Arbeit dagegen richtet sich nach dem von der Temperatur abhängigen Drucke. Dasselbe gilt natürlich, ebenso wie in diesem besonderen Beispiele, auch allgemein, und wenn daher oben gesagt wurde, dass die Wärmemenge, welche einem Körper mitgetheilt werden muss, um ihn aus einem Zustande in einen anderen zu bringen, nicht bloss von dem Anfangs- und Endzustande, sondern von dem ganzen Wege, auf dem die Veränderung geschieht, abhängt, so bezieht sich das nur auf *den* Theil der *latenten* Wärme, welcher der *äusseren* Arbeit entspricht. Der andere Theil der *latenten* Wärme, so wie die ganze *freie* Wärme, sind von dem Wege der Veränderungen unabhängig.

¹⁾ Man darf hiergegen nicht einwenden, dass das Wasser bei t_1 eine geringere Cohäsion habe als bei t_0 , also zu ihrer Ueberwindung eine geringere Arbeit nöthig sei. Es liegt nämlich auch schon in der Verringerung der Cohäsion eine gewisse Arbeit, die, während das Wasser als solches sich erwärmt, geleistet wird, und diese muss man zu der bei der Verdampfung selbst geleisteten hinzurechnen. Darans folgt zugleich, dass von der Wärmemenge, welche das Wasser bei seiner Erwärmung von Aussen empfängt, nur ein Theil als freie Wärme zu betrachten ist, während der andere zur Verringerung der Cohäsion verbraucht wird. Mit dieser Ansicht steht auch der Umstand im Einklange, dass das Wasser eine so viel grössere spezifische Wärme hat als das Eis, und wahrscheinlich auch als der Dampf. [Die in dieser Anmerkung nur kurz berührten Ansichten werden in einer der späteren Abhandlungen noch Gegenstand einer weitläufigen Besprechung werden. 1864.]

Wenn sich nun der Dampf von t_1 und v_1 wieder in Wasser von t_0 verwandelt, so wird dabei umgekehrt Arbeit *verbraucht*, indem die Theilchen ihrer Anziehung wieder nachgeben und sich nähern und der äussere Druck wieder vorrückt. Demgemäss muss Wärme *erzeugt* werden und die sogenannte *frei werdende* Wärme, welche dabei erscheint, tritt also nicht bloss aus ihrer bisherigen Verborgenheit wieder hervor, sondern ist wirklich *neu entstanden*. Diese auf dem Rückwege erzeugte Wärme braucht aber der auf dem Hinwege verbrauchten nicht gleich zu sein, sondern der Theil, welcher der *äusseren* Arbeit entspricht, kann auch hier nach Umständen grösser oder kleiner sein.

Wir wenden uns nun zur mathematischen Behandlung des Gegenstandes, doch wollen wir uns dabei auf die Betrachtung der *permanenten Gase* und der *Dämpfe im Maximum ihrer Dichte* beschränken, indem diese Fälle durch die anderweitigen Kenntnisse, welche wir über sie besitzen, der Rechnung am zugänglichsten sind, und ausserdem auch das meiste Interesse darbieten. Man wird indessen leicht übersehen, wie sich der Grundsatz auch auf andere Fälle anwenden lässt.

Sei ein gewisses Quantum, etwa eine Gewichtseinheit, von einem *permanenten Gase* gegeben, so müssen zur Bestimmung seines gegenwärtigen Zustandes drei Grössen bekannt sein: der Druck, unter dem es sich befindet, sein Volumen und seine Temperatur. Diese Grössen stehen in gegenseitiger Abhängigkeit, welche durch das vereinigte Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz¹⁾ ausgedrückt wird, und sich durch folgende Gleichung darstellen lässt:

$$(I.) \quad pv = R(a + t),$$

worin p, v und t Druck, Volumen und Temperatur des Gases im gegenwärtigen Zustande bedeuten, a eine für alle Gase gleiche Constante ist, und R endlich ebenfalls eine Constante ist, die vollständig $\frac{p_0 v_0}{a + t_0}$ heisst, wenn p_0, v_0 und t_0 die zusammengehörigen Werthe der obigen drei Grössen für irgend einen anderen Zustand des Gases sind. Diese letztere Constante ist also für die

¹⁾ Dieses Gesetz soll im Folgenden immer kurz als das M. und G. Gesetz, und das Mariotte'sche Gesetz allein als das M. Gesetz bezeichnet werden.

verschiedenen Gase in sofern verschieden, als sie ihrem specifischen Gewichte umgekehrt proportional ist.

Zwar hat in neuerer Zeit Regnault durch sehr sorgfältige Versuche nachgewiesen, dass dieses Gesetz nicht in aller Strenge richtig ist, doch sind die Abweichungen für die permanenten Gase sehr gering, und werden nur bei denen bedeutender, welche sich condensiren lassen. Daraus scheint zu folgen, dass das Gesetz um so strenger gültig ist, je weiter das Gas in Bezug auf Druck und Temperatur von seinem Condensationspunkte entfernt ist. Man kann sich daher, während die Genauigkeit für die permanenten Gase schon im gewöhnlichen Zustande so gross ist, dass man sie für die meisten Untersuchungen als vollkommen betrachten kann, für jedes Gas einen Gränzzustand denken, in dem die Genauigkeit wirklich vollkommen wird, und diesen ideellen Zustand wollen wir im Folgenden, wo wir von den permanenten Gasen als solchen handeln, voraussetzen ¹⁾).

Der Werth von $\frac{1}{\alpha}$ ist nach übereinstimmenden Versuchen von Regnault und Magnus für die atmosphärische Luft, wenn die Temperatur nach Centesimalgraden vom Gefrierpunkte aus gezählt wird, gleich 0,003665. Da aber die Gase, wie erwähnt, nicht genau dem M. und G. Gesetze folgen, so erhält man, wenn man die Versuche unter verschiedenen Umständen anstellt, nicht immer denselben Werth für $\frac{1}{\alpha}$. Die vorstehende Zahl gilt für den Fall, wo die atmosphärische Luft bei 0° unter dem Drucke von *einer* Atmosphäre genommen, und dann bei constantem Volumen bis 100° erwärmt wird, und man dabei die Zunahme der Expansivkraft beobachtet. Lässt man dagegen den Druck constant und beobachtet die Zunahme des Volumens, so erhält man die etwas grössere Zahl 0,003670. Ferner wachsen die Zahlen, wenn man die Versuche unter höherem, als dem atmosphärischen Drucke anstellt, während sie bei geringerem Drucke etwas abnehmen. Man kann demnach nicht mit Bestimmtheit angeben, welcher Werth für die Gase im ideellen Zustande, in welchem jene Unterschiede natürlich fortfallen müssten, anzunehmen ist,

¹⁾ [Ich habe Gase, bei denen dieser ideelle Zustand vorausgesetzt wird, in meinen späteren Abhandlungen kurz *vollkommene* Gase genannt. 1864.]

doch wird die Zahl 0,003665 gewiss nicht weit von der Wahrheit abweichen, zumal da für Wasserstoff, welcher wahrscheinlich unter allen Gasen dem ideellen Zustande am nächsten ist, nahe dieselbe Zahl gilt, und die Aenderungen bei diesem im entgegengesetzten Sinne stattfinden, als bei den anderen Gasen. Behalten wir daher jenen Werth von $\frac{1}{a}$ bei, so bekommen wir

$$a = 273.$$

Zufolge der Gleichung (I.) kann man von den drei Grössen p , v und t eine, z. B. p , als Function der beiden anderen v und t betrachten, welche letzteren dann die unabhängigen Veränderlichen bleiben, die den Zustand des Gases bedingen¹⁾. Wir wollen nun zu bestimmen suchen, wie die auf die *Wärmemenge* bezüglichen Grössen von jenen beiden abhängen.

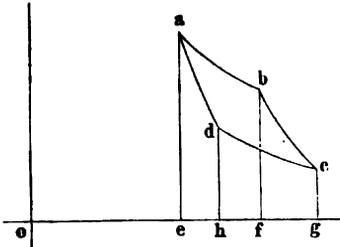
Wenn irgend ein Körper sein Volumen verändert, so wird dabei im Allgemeinen mechanische Arbeit erzeugt oder verbraucht. Es ist aber in den meisten Fällen nicht möglich, diese genau zu bestimmen, weil zugleich mit der *äusseren* Arbeit auch gewöhnlich noch eine unbekanntere *innere* stattfindet. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, hat Carnot das schon oben erwähnte sinnreiche Verfahren angewandt, dass er den Körper nach einander verschiedene Veränderungen durchmachen lässt, die so angeordnet sind, dass er zuletzt wieder genau in seinen ursprünglichen Zustand zurückkommt. Dann muss, wenn bei einigen der Veränderungen *innere* Arbeit geleistet wurde, diese bei den anderen gerade wieder aufgehoben sein, und man ist sicher, dass die *äussere* Arbeit, die etwa bei den Veränderungen übrig bleibt, auch die ganze über-

¹⁾ [Clapeyron hat bei seinen Entwicklungen meistens v und p als die beiden unabhängigen Veränderlichen gewählt, welche Wahl sich am besten an die gleich zu beschreibende graphische Darstellung, worin v und p die Coordinaten bilden, anschliesst. Ich habe es aber vorgezogen v und t als die unabhängigen Veränderlichen zu wählen, und p als eine Function derselben zu betrachten, weil gerade die Temperatur t in der Wärmelehre von besonderer Wichtigkeit und zugleich der directen Messung sehr zugänglich ist, so dass sie gewöhnlich als eine der im Voraus bekannten Grössen, von denen die übrigen dort in Betracht kommenden Grössen abhängen, angesehen wird. Der Gleichförmigkeit wegen habe ich diese Wahl der unabhängigen Veränderlichen überall beibehalten; es versteht sich aber von selbst, dass einzelne der gewonnenen Gleichungen eine etwas einfachere Form annehmen, wenn man darin entweder v und p oder t und p als unabhängige Veränderliche einführt. 1864.]

haupt hervorgebrachte Arbeit ist. Clapeyron hat dieses Verfahren sehr anschaulich graphisch dargestellt, und dieser Darstellung wollen wir zunächst für die permanenten Gase folgen, jedoch mit einer geringen Aenderung, die durch unseren Grundsatz bedingt wird.

Sei in nebenstehender Figur durch die Abscisse oe das Volumen, und durch die Ordinate ea der Druck der Gewichtseinheit Gas in einem Zustande, in welchem zugleich ihre Temperatur $= t$ sei, angedeutet. Man

Fig. 1.



nehme nun an, das Gas befinde sich in einer ausdehnensamen Hülle, mit der es aber keine Wärme austauschen könne. Lässt man

es nun in dieser Hülle sich ausdehnen, so würde es dabei, wenn ihm keine neue Wärme mitgetheilt würde, seine Temperatur erniedrigen. Um dieses zu vermeiden, sei es während der Ausdehnung mit einem Körper A in Berührung gebracht, der auf der constanten Temperatur t erhalten wird, und dem Gase immer so viel Wärme mittheilt, dass seine Temperatur ebenfalls t bleibt. Während dieser Ausdehnung bei constanter Temperatur nimmt der Druck nach dem M. Gesetze ab, und lässt sich durch die Ordinate einer Curve ab darstellen, welche ein Stück einer gleichseitigen Hyperbel ist. — Hat das Gas auf diese Weise sein Volumen von oe bis of vermehrt, so nehme man den Körper A fort, und lasse nun, ohne dass neue Wärme hinzutreten kann, die Ausdehnung noch weiter stattfinden. Dann wird die Temperatur sinken und daher der Druck schneller abnehmen, wie vorher, und das Gesetz, nach welchem dieses geschieht, sei durch die Curve bc angedeutet. — Ist so das Volumen des Gases von of bis og vermehrt, und dabei seine Temperatur von t bis τ erniedrigt, so fange man an, es wieder zusammenzudrücken, um es zu seinem ursprünglichen Volumen oe zurückzubringen. Dabei würde, wenn es sich selbst überlassen wäre, seine Temperatur sogleich wieder steigen. Das gestatte man aber zunächst nicht, sondern bringe es mit einem Körper B von der constanten Temperatur τ in Berührung, dem es die entstehende Wärme immer gleich abgeben muss, so dass es die Temperatur τ behält, und in dieser Berührung drücke man es so weit zusammen, (um das Stück

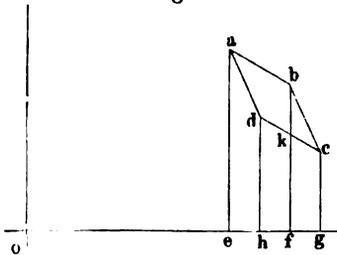
gh), dass das übrigbleibende Stück he gerade ausreicht, um die Temperatur des Gases, wenn es während dieser letzten Zusammendrückung keine Wärme abgeben kann, von τ bis t zu erhöhen. Während der ersteren Zusammendrückung nimmt der Druck nach dem M. Gesetze zu, und wird durch das Stück cd einer anderen gleichseitigen Hyperbel dargestellt. Während der letzteren dagegen geschieht die Zunahme schneller und sei durch die Curve da angedeutet. Diese Curve muss genau in a enden, denn da am Schlusse der Operation das Volumen und die Temperatur wieder ihren ursprünglichen Werth haben, so muss dieses auch mit dem Drucke stattfinden, welcher eine Function jener beiden ist. Das Gas befindet sich also jetzt wieder ganz in demselben Zustande, wie zu Anfange.

Um nun die bei diesen Veränderungen hervorgebrachte Arbeit zu bestimmen, brauchen wir aus den oben angeführten Gründen unser Augenmerk nur auf die *äussere* Arbeit zu richten. Während der Ausdehnung *erzeugt* das Gas eine Arbeit, die durch das Integral des Productes aus dem Differential des Volumens in den dazu gehörigen Druck bestimmt, und also geometrisch durch die Vierecke $eabf$ und $fbcg$ dargestellt wird. Zur Zusammendrückung dagegen wird Arbeit *verbraucht*, die ebenso durch die Vierecke $gcdh$ und $hdae$ dargestellt wird. Der Ueberschuss der ersteren Arbeit über die letztere ist als die im Ganzen während der Veränderungen erzeugte Arbeit anzusehen, und dieser wird dargestellt durch das Viereck $abcd$.

Wenn man den vollständigen vorher beschriebenen Process in umgekehrter Ordnung ausführt, so erhält man dieselbe Grösse $abcd$ als Ueberschuss der *verbrauchten* Arbeit über die *erzeugte*.

Um nun die vorstehenden Betrachtungen analytisch anwenden

Fig. 2.



zu können, wollen wir annehmen, die von dem Gase erlittenen Veränderungen seien alle *unendlich klein* gewesen. Dann können wir die erhaltenen Curven als gerade Linien betrachten, wie es in nebenstehender Figur geschehen ist. Zugleich können wir bei der Bestimmung des Flächeninhaltes das

Viereck $abcd$ als Parallelogramm ansehen, indem der dadurch entstehende Fehler nur ein unendlich Kleines *dritter* Ordnung

sein kann, während der Inhalt selbst ein solches *zweiter* Ordnung ist. Bei dieser Annahme lässt sich der Inhalt, wie man leicht sieht, durch das Product $ef \cdot bk$ ausdrücken, wenn k der Punct ist, wo die Ordinate bf die untere Seite des Vierecks schneidet. Die Grösse bk ist die Zunahme des Druckes, während das Gas bei constantem Volumen of seine Temperatur von τ bis t , also um das Differential $t - \tau = dt$ erhöht. Diese Grösse lässt sich mittelst der Gleichung (I.) in v und t ausdrücken, nämlich:

$$dp' = \frac{Rdt}{v}.$$

Bezeichnen wir ferner die Volumenzunahme ef mit dv , so erhalten wir den Inhalt des Vierecks, und somit

$$(1) \quad \text{die erzeugte Arbeit} = \frac{Rdvdt}{v}.$$

Wir müssen nun die bei jenen Veränderungen verbrauchte Wärmemenge bestimmen. Die Wärmemenge, welche dem Gase mitgetheilt werden muss, während es aus irgend einem früheren Zustande auf einem bestimmten Wege in den Zustand übergeführt wird, in welchem sein Volumen = v und seine Temperatur = t ist, möge Q heissen, und die in dem obigen Prozesse vorkommenden Volumenveränderungen, welche hier einzeln betrachtet werden müssen, seien bezeichnet: ef mit dv , hg mit $d'v$, eh mit δv und fg mit $\delta'v$. — Während einer Ausdehnung von dem Volumen $oe = v$ zu dem $of = v + dv$ bei der constanten Temperatur t muss dann das Gas die Wärmemenge

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv^1)$$

¹⁾ [Ich habe in dieser Abhandlung zur Bezeichnung der partiellen Differentialcoefficienten der grösseren Deutlichkeit wegen die Euler'sche Schreibweise angewandt, welche darin besteht, die Brüche, welche die partiellen Differentialcoefficienten darstellen, in Klammern zu schliessen. Diese Vorsicht wäre vielleicht nicht nöthig gewesen, da, wie in der Einleitung gezeigt ist, in den meisten Fällen auch ohne die Klammern kein Missverständniss möglich ist; indessen ist im vorliegenden erneuten Abdrucke der Abhandlung dieselbe Schreibweise unverändert beibehalten. Hiernach lautet die vollständige Differentialgleichung von Q in Uebereinstimmung mit der Gleichung (3a) der Einleitung folgendermassen:

$$dQ = \left(\frac{dQ}{dt}\right) dt + \left(\frac{dQ}{dv}\right) dv.$$

erhalten, und dem entsprechend während einer Ausdehnung von $oh = v + \delta v$ bis $og = v + \delta v + d'v$ bei der Temperatur $t - dt$ die Wärmemenge

$$\left[\left(\frac{dQ}{dv} \right) + \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dv} \right) \delta v - \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) dt \right] d'v.$$

Diese letztere muss in unserem Falle, weil statt einer solchen Ausdehnung eine Zusammendrückung stattfand, negativ in Rechnung gebracht werden. Während der Ausdehnung von of bis og und der Zusammendrückung von oh bis oe hat das Gas weder Wärme erhalten noch verloren, und somit ist die Wärmemenge, die das Gas mehr empfangen als abgegeben hat, also *die verbrauchte Wärmemenge*

$$(2) = \left(\frac{dQ}{dv} \right) d'v - \left[\left(\frac{dQ}{dv} \right) + \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dv} \right) \delta v - \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) dt \right] d'v.$$

Hieraus müssen die Grössen δv und $d'v$ fortgeschafft werden. Dazu hat man erstens die unmittelbar aus der Anschauung der Figur folgende Gleichung:

$$dv + \delta'v = \delta v + d'v,$$

und ausserdem ergeben sich aus der Bedingung, dass das Gas während der Zusammendrückung von oh bis oe , und also auch umgekehrt bei einer unter denselben Umständen stattfindenden Ausdehnung von oe bis oh , und ebenso bei der Ausdehnung von

Die beiden partiellen Differentialcoefficienten $\left(\frac{dQ}{dt} \right)$ und $\left(\frac{dQ}{dv} \right)$ sind für eine gegebene Quantität Gas, und ebenso für jeden andern Körper, dessen Zustand durch seine Temperatur und sein Volumen bestimmt ist, als zwei vollständig bestimmte Functionen von t und v zu betrachten, denn die Wärmemengen, die der Körper aufnehmen muss, wenn er von einem gegebenen Zustande aus sich bei constantem Volumen erwärmen oder sich bei constanter Temperatur unter Ueberwindung des Gegendruckes ausdehnen soll, sind vollständig bestimmte Grössen. Ob aber Q selbst auch eine solche Grösse ist, die sich durch eine Function von t und v darstellen lässt, in welcher diese Veränderlichen von einander unabhängig sind, oder ob zur Bestimmung von Q noch eine weitere Beziehung zwischen den Veränderlichen gegeben sein muss, das hängt davon ab, ob die in der Einleitung unter (4) angeführte Bedingungsgleichung, welche bei der hier angewandten Bezeichnungsweise lautet:

$$\frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right),$$

erfüllt ist, oder nicht, und die nachstehende Entwicklung dient dazu, diese Frage zu entscheiden. 1864.]

of bis og, welche beide eine Temperaturerniedrigung um dt verursachen, keine Wärme empfängt und verliert, die Gleichungen:

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) \delta v - \left(\frac{dQ}{dt}\right) dt = 0$$

$$\left[\left(\frac{dQ}{dv}\right) + \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dv}\right)dv\right] \delta'v - \left[\left(\frac{dQ}{dt}\right) + \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)dv\right] dt = 0.$$

Eliminirt man aus diesen drei Gleichungen und der Gleichung (2) die drei Grössen $d'v$, δv und $\delta'v$, und vernachlässigt auch hier bei der Entwicklung die Glieder, welche in Bezug auf die Differentiale von höherer als der zweiten Ordnung sind, so erhält man:

$$(3) \quad \text{Die verbr. Wärme} = \left[\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)\right] dv dt \text{ } ^1).$$

Gehen wir nun zurück auf den Grundsatz, dass zur Erzeugung einer bestimmten Arbeit auch immer der Verbrauch einer proportionalen Wärmemenge nöthig sei, so können wir daraus die Gleichung bilden:

$$(4) \quad \frac{\text{die verbrauchte Wärme}}{\text{die erzeugte Arbeit}} = A,$$

worin A eine Constante ist, welche das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit bedeutet ²⁾. In diese Gleichung die Ausdrücke (1) und (3) eingesetzt, giebt:

$$\frac{\left[\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)\right] dv dt}{\frac{R \cdot dv dt}{v}} = A$$

oder:

$$(II) \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right) = \frac{A \cdot R}{v};$$

Diese Gleichung können wir als den für die permanenten Gase geltenden analytischen Ausdruck des obigen Grundsatzes betrachten ³⁾. Sie zeigt, dass Q keine Function von v und t sein

¹⁾ [In Bezug auf die Ableitung der Gleichung (3) siehe noch den am Ende dieser Abhandlung befindlichen *Zusatz A.*]

²⁾ [Man kann diese im Folgenden oft vorkommende Grösse, wie es in neuerer Zeit geschehen ist, kurz *das calorische Aequivalent der Arbeit* nennen. 1864.]

³⁾ [Die Gleichung (II.) lässt sich, wie man leicht sieht, sofort dahin verallgemeinern, dass sie nicht bloss für ein Gas, sondern auch für jeden

kann, so lange die letzteren von einander unabhängig sind. Denn sonst müsste nach dem bekannten Satze der Differentialrechnung, dass, wenn eine Function von zwei Veränderlichen nach beiden differentiirt werden soll, die Ordnung, in der dieses geschieht, gleichgültig ist, die rechte Seite der Gleichung Null sein.

Man kann die Gleichung auch auf die Form einer *vollständigen* Differentialgleichung *erster Ordnung*¹⁾ bringen, nämlich:

$$(IIa.) \quad dQ = dU + A \cdot R \frac{a+t}{v} dv,$$

worin U eine willkürliche Function von v und t ist²⁾. Diese Dif-

anderen Körper gilt, dessen Zustand durch seine Temperatur und sein Volumen bestimmt ist, und auf welchen als äussere Kraft nur ein normal gegen die Oberfläche gerichteter, überall gleicher Druck wirkt, welcher von der Ausdehnungskraft des Körpers immer nur so wenig verschieden ist, dass in der Rechnung beide als gleich betrachtet werden können. Zu dieser Verallgemeinerung ist nur nöthig, für $\frac{R}{v}$, welches der speciell für Gase gel-

tende Werth des Differentialcoefficienten $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ ist, diesen Differentialcoefficienten selbst zu setzen. Die Gleichung lautet dann:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) = A \left(\frac{dp}{dt} \right),$$

in welcher Form sie in den folgenden Abhandlungen mehrfach vorkommt. 1864.]

1) [Die Worte *erster Ordnung* sind im ursprünglichen Abdrucke vergessen. 1864.]

2) [In Bezug auf die Art, wie man aus der Gleichung (II.) durch Integration zur Gleichung (IIa.) gelangen kann, siehe den *Zusatz B*.

Dass übrigens die Differentialgleichung *erster Ordnung* (IIa.) wirklich der Differentialgleichung *zweiter Ordnung* (II.) entspricht, davon kann man sich auch leicht dadurch überzeugen, dass man umgekehrt aus der Gleichung (IIa.) durch Differentiation wieder die Gleichung (II.) ableiten kann. Schreibt man nämlich für dU den vollständigen Ausdruck

$$\left(\frac{dU}{dt} \right) dt + \left(\frac{dU}{dv} \right) dv,$$

und ebenso für dQ den vollständigen Ausdruck

$$\left(\frac{dQ}{dt} \right) dt + \left(\frac{dQ}{dv} \right) dv,$$

so lautet die Gleichung (IIa.):

$$\left(\frac{dQ}{dt} \right) dt + \left(\frac{dQ}{dv} \right) dv = \left(\frac{dU}{dt} \right) dt + \left[\left(\frac{dU}{dv} \right) + A \cdot R \frac{a+t}{v} \right] dv,$$

und daraus folgt, dass man setzen kann:

Differentialgleichung ist natürlich nicht integrabel, sondern wird es erst, wenn zwischen den Veränderlichen noch eine zweite Beziehung gegeben wird, derzufolge man t als Function von v betrachten kann. Der Grund davon liegt aber nur in dem letzten Gliede, und dieses entspricht gerade der bei der Veränderung vollbrachten *äusseren* Arbeit, denn das Differential dieser Arbeit ist $p dv$, und daraus erhält man, wenn man p mittelst (I.) eliminirt:

$$\frac{R(a+t)}{v} dv.$$

Es ergibt sich also zunächst aus der Gleichung (IIa.), was schon oben als eine unmittelbare Folge des Grundsatzes angeführt wurde, dass man die ganze vom Gase während einer in Bezug auf Temperatur und Volumen stattgefundenen Veränderung aufgenommene Wärmemenge Q in zwei Theile zerlegen kann, deren einer U , welcher die hinzugekommene *freie* Wärme und die zu *innerer* Arbeit, falls solche geschehen ist, *verbrauchte* Wärme umfasst, sich so verhält, wie man es gewöhnlich von der Gesamtwärme annahm, dass er eine Function von v und t ist, und daher durch den Anfangs- und Endzustand des Gases, zwischen denen der Uebergang stattfinden soll, schon vollkommen bestimmt wird; während der andere, welcher die zu *äusserer* Arbeit *verbrauchte*

$$\begin{aligned} \left(\frac{dQ}{dt}\right) &= \left(\frac{dU}{dt}\right) \\ \left(\frac{dQ}{dv}\right) &= \left(\frac{dU}{dv}\right) + A \cdot R \frac{a+t}{v}. \end{aligned}$$

Von diesen beiden Ausdrücken ist nun der erste nach v und der zweite nach t zu differentiiren. Dabei ist zu bemerken, dass in Bezug auf die Grösse U , von welcher ausdrücklich gesagt ist, dass sie eine Function von t und v bedeuten soll, die Gleichung

$$\frac{d}{dv} \left(\frac{dU}{dt}\right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{dU}{dv}\right)$$

gilt, und wir wollen beide in dieser Gleichung vorkommende Grössen mit $\frac{d^2 U}{dt dv}$ bezeichnen. Dann kommt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt}\right) &= \frac{d^2 U}{dt dv} \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv}\right) &= \frac{d^2 U}{dt dv} + \frac{A \cdot R}{v}, \end{aligned}$$

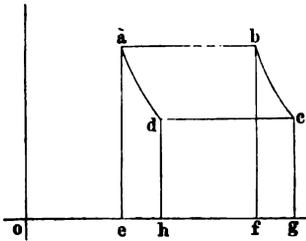
und wenn man die erste dieser Gleichungen von der zweiten abzieht, so gelangt man wieder zur Gleichung (II.). 1864.]

Wärme begreift, ausser von jenen Gränzzuständen noch von dem ganzen Wege der Veränderungen zwischen denselben abhängt.

Bevor wir uns damit beschäftigen, diese Gleichung auch noch zu weiteren Schlüssen geeignet zu machen, wollen wir auch für *die Dämpfe im Maximum der Dichte* den analytischen Ausdruck des angenommenen Grundsatzes entwickeln.

Für diesen Fall dürfen wir das M. und G. Gesetz nicht als richtig betrachten, und müssen uns daher auf jenen Grundsatz allein beschränken. Um daraus eine Gleichung zu gewinnen, wenden wir wieder mit einer kleinen Abänderung das von Carnot angegebene und von Clapeyron graphisch dargestellte Verfahren an. Es sei in einem für Wärme undurchdringlichen Gefässe eine Flüssigkeit enthalten, welche aber nur einen Theil des Raumes ausfülle und den übrigen Theil für den Dampf freilasse, der die Dichte hat, welche der stattfindenden Temperatur t als

Fig. 3.



Maximum entspricht. Das Gesamtvolumen beider sei in nebenstehender Figur durch die Abscisse oe und der Druck des Dampfes durch die Ordinate ea dargestellt. Nun gebe das Gefäss dem Drucke nach, und erweitere sich, während Flüssigkeit und Dampf mit einem Körper A von

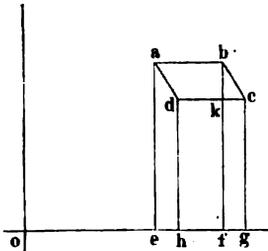
der constanten Temperatur t in Berührung seien. So wie der Raum grösser wird, verdampft mehr Flüssigkeit, aber die dabei latent werdende Wärme wird immer wieder vom Körper A ersetzt, so dass die Temperatur und mit ihr auch der Druck des Dampfes ungeändert bleiben. Wenn auf diese Weise das Gesamtvolumen von oe bis of angewachsen ist, so ist dabei eine äussere Arbeit erzeugt, die durch das Rechteck $eabf$ dargestellt wird. — Jetzt nehme man den Körper A fort, und lasse das Gefäss sich noch mehr erweitern, während weder Wärme hinein noch heraus kann. Dabei wird theils der vorhandene Dampf sich ausdehnen, theils neuer entstehen, und demzufolge wird die Temperatur sinken und somit auch der Druck abnehmen. Dieses setzt man fort, bis die Temperatur aus t in τ übergegangen ist, wobei das Volumen og erreicht werde. Wird die während dieser Ausdehnung stattfindende Druckabnahme durch die Curve bc dargestellt, so ist die dabei erzeugte äussere Arbeit $= fbcg$.

Nun drücke man das Gefäss zusammen, um die Flüssigkeit mit dem Dampfe wieder auf ihr ursprüngliches Gesamtvolumen oe zurückzubringen; und zwar geschehe diese Zusammendrückung zum Theil in Berührung mit dem Körper B von der Temperatur τ , auf den alle bei der Condensation des Dampfes frei werdende Wärme übergehe, so dass die Temperatur constant $= \tau$ bleibe, zum Theil ohne diesen Körper, so dass die Temperatur steige, und man richte es so ein, dass die erste Zusammendrückung nur so weit (bis oh) fortgesetzt werde, dass der dann noch bleibende Raum he gerade hinreiche, um die Temperatur wieder von τ bis t zu erhöhen. Während der ersten Volumenverringerng bleibt der Druck unveränderlich $= gc$, und die dabei verbrauchte äussere Arbeit ist gleich dem Rechtecke $gcdh$. Während der letzten Volumenverringerng nimmt der Druck zu und werde dargestellt durch die Curve da , welche gerade im Punkte a enden muss, da der ursprünglichen Temperatur t auch wieder der ursprüngliche Druck ea entsprechen muss. Die zuletzt verbrauchte äussere Arbeit ist $= hdae$.

Am Schlusse der Operation sind Flüssigkeit und Dampf wieder in demselben Zustande, wie zu Anfang, so dass der Ueberschuss der erzeugten äusseren Arbeit über die verbrauchte auch die ganze erzeugte Arbeit ist. Er wird dargestellt durch das Viereck $abcd$, und dessen Inhalt muss also mit der zu gleicher Zeit verbrauchten Wärme verglichen werden.

Zu diesen Bestimmungen nehme man wieder die im Vorigen beschriebenen Veränderungen als *unendlich klein* an, und unter

Fig. 4.



dieser Voraussetzung sei der Vorgang in nebenstehender Figur dargestellt, in welcher die in Fig. 3 vorkommenden Curven ad und bc in gerade Linien übergegangen sind. In Bezug auf den Flächeninhalt des Vierecks $abcd$ kann man dieses wieder als ein Parallelogramm betrachten und braucht

also nur das Product $ef \cdot bk$ zu nehmen. Ist nun der Druck des Dampfes bei der Temperatur t im Maximum seiner Spannkraft gleich p , und wird die Temperaturdifferenz $t - \tau$ mit dt bezeichnet, so ist

$$bk = \frac{dp}{dt} dt \quad 1).$$

ef ist die Volumenvermehrung, die dadurch entstanden ist, dass eine gewisse Menge Flüssigkeit, welche mit dm bezeichnet werde, in Dampf übergegangen ist. Sei nun das Volumen einer Gewichtseinheit Dampf im Maximum seiner Dichte bei der Temperatur t mit s bezeichnet, und das Volumen derselben Menge Flüssigkeit bei der Temperatur t mit σ , so ist offenbar

$$ef = (s - \sigma) dm$$

und somit der Inhalt des Vierecks oder

$$(5) \quad \text{die ers. Arb.} = (s - \sigma) \frac{dp}{dt} dm dt.$$

Um die Wärmemengen ausdrücken zu können, wollen wir folgende Bezeichnungen einführen. Die Wärmemenge, welche latent wird, wenn eine Gewichtseinheit Flüssigkeit bei der Temperatur t und unter dem entsprechenden Drucke verdampft, heisse r , und die specifische Wärme der Flüssigkeit c , welche beiden Grössen, so wie auch die vorigen s , σ und $\frac{dp}{dt}$ als Functionen von t anzusehen sind. Endlich sei die Wärmemenge, welche einer Gewichtseinheit Dampf mitgetheilt werden muss, wenn er von der Temperatur t auf $t + dt$ gebracht, dabei aber so zusammengedrückt werden soll, dass er sich für diese Temperatur, ohne dass ein Theil von ihm niedergeschlagen wird, gerade wieder im Maximum der Dichte befindet, mit $h dt$ bezeichnet, worin h ebenfalls eine Function von t bedeutet, von welcher vorläufig dahingestellt bleibe, ob sie ihrem Werthe nach positiv oder negativ ist ²⁾.

Wenn wir nun die ursprünglich im Gefässe vorhandene Flüssigkeitsmasse μ und die Dampfmasse m nennen, ferner die bei

¹⁾ [Der Differentialcoefficient $\frac{dp}{dt}$ ist in den auf gesättigten Dampf bezüglichen Gleichungen ohne Klammern geschrieben, weil bei gesättigtem Dampfe der Druck nicht eine Function von Temperatur und Volumen, sondern nur eine Function der Temperatur ist. 1864.]

²⁾ [Die hier eingeführte Grösse h ist nichts anderes, als die specifische Wärme des Dampfes im Maximum der Dichte oder, wie man auch sagen kann, die specifische Wärme des gesättigten Dampfes, welche ebenso gut als eine besondere Art von specifischer Wärme betrachtet werden kann, wie die specifische Wärme bei constantem Volumen und die specifische Wärme bei constantem Drucke. 1864.]

der Ausdehnung von oe bis of , verdampfende Masse dm und die bei der Zusammendrückung von og bis oh niedergeschlagene $d'm$, so wird bei der ersteren die Wärmemenge

$$rdm$$

latent und dem Körper A entzogen, und bei der letzteren die Menge

$$\left(r - \frac{dr}{dt} dt\right) d'm$$

frei und dem Körper B abgegeben. Bei der anderen Ausdehnung und Zusammendrückung wird weder Wärme gewonnen noch verloren, folglich ist zu Ende des Processes

$$(6) \quad \text{die verbr. Wärme} = rdm - \left(r - \frac{dr}{dt} dt\right) d'm.$$

Hierin muss noch das Differential $d'm$ durch dm und dt ersetzt werden, und dazu dienen die Bedingungen, unter welchen die zweite Ausdehnung und die zweite Zusammendrückung geschehen sind. Die Dampfmasse, welche sich bei der Zusammendrückung von oh bis oe niederschlägt, und sich also auch bei der entsprechenden Ausdehnung von oe bis oh entwickeln würde, sei mit δm und die, welche sich bei der Ausdehnung von of bis og entwickelt, mit $\delta'm$ bezeichnet, dann hat man zunächst, da am Schlusse wieder die ursprüngliche Flüssigkeitsmasse μ und die Dampfmasse m vorhanden sein muss, die Gleichung:

$$dm + \delta'm = d'm + \delta m.$$

Ferner ergibt sich für die Ausdehnung von oe bis oh , indem dabei die Flüssigkeitsmasse μ und die Dampfmasse m ihre Temperatur um dt erniedrigen müssen, ohne dass Wärme fortgeht, die Gleichung:

$$r\delta m - \mu \cdot c dt - m \cdot h dt = 0,$$

und ebenso für die Ausdehnung von of bis og , indem man nur $\mu - dm$ und $m + dm$ an die Stelle von μ und m , und $\delta'm$ an die Stelle von δm setzt,

$$r\delta'm - (\mu - dm) c dt - (m + dm) h dt = 0 \quad 1).$$

1) [Zu diesen beiden Gleichungen, welche dazu dienen sollen, die Beziehung zwischen δm resp. $\delta'm$ und dt zu bestimmen, ist eine ähnliche Bemerkung zu machen, wie diejenigen, welche in Bezug auf die Ableitung der Gleichung (3) im *Zusatze A* gemacht sind. Wenn die Ausdrücke von δm und $\delta'm$ bis zur zweiten Ordnung der Differentiale streng richtig sein sollten, so müssten sie noch ein Glied mit dem Factor dt^2 enthalten, gerade so, wie die Ausdrücke von δv und $\delta'v$ in den Gleichungen (m) und

Wenn man aus diesen drei Gleichungen und (6) die Grössen $d'm$, δm und $\delta'm$ eliminirt, und die Glieder von höherer als der zweiten Ordnung fortlässt, so kommt:

$$(7) \quad \text{die verbr. Wärme} = \left(\frac{dr}{dt} + c - h \right) dm dt.$$

Die Formeln (7) und (5) müssen nun auf dieselbe Weise zusammengestellt werden, wie es bei den permanenten Gasen geschehen ist, nämlich:

$$\frac{\left(\frac{dr}{dt} + c - h \right) dm dt}{(s - \sigma) \frac{dp}{dt} dm dt} = A,$$

und man erhält also als den für die Dämpfe im Maximum der Dichte geltenden analytischen Ausdruck des Grundsatzes die Gleichung:

$$(III.) \quad \frac{dr}{dt} + c - h = A (s - \sigma) \frac{dp}{dt}.$$

Wenn man anstatt des obigen Grundsatzes die Annahme, dass die Quantität der Wärme *constant* sei, festhielte, so würde man zufolge (7) statt der Gleichung (III.) setzen müssen:

$$(8) \quad \frac{dr}{dt} + c - h = 0^1),$$

(n) des *Zusatzes A*. Da dieses Glied aber in beiden Gleichungen ein und dasselbe sein würde, so würde es sich in der zur Bestimmung von $d'm$ dienenden Gleichung:

$$d'm = dm + \delta'm - \delta m$$

doch wieder aufheben, und somit auf unser Resultat ganz ohne Einfluss bleiben. Es ist daher nicht nöthig, auf dieses Glied hier weiter Rücksicht zu nehmen. 1864.]

1) [Aus dieser Annahme würde nämlich, wie weiter oben besprochen wurde, folgen, dass, wenn ein Körper eine solche Reihe von Veränderungen erleidet, durch die er schliesslich wieder in seinen Anfangszustand zurückkommt, dann die Wärmemenge, welche er während eines Theiles der Veränderungen von Aussen aufnimmt, und diejenige, welche er während des anderen Theiles der Veränderungen nach Aussen abgibt, unter einander gleich wären. Da nun bei dem vorher beschriebenen Cyclus von unendlich kleinen Veränderungen die Differenz der aufgenommenen und der abgegebenen Wärme nach Gleichung (7) durch den Ausdruck

$$\left(\frac{dr}{dt} + c - h \right) dm dt$$

und diese Gleichung hat man, wenn auch nicht gerade in derselben Form, so doch ihrem Sinne nach bisher benutzt; um den Werth der Grösse h zu bestimmen. So lange man bei dem Wasser das Watt'sche Gesetz für richtig hielt, dass die Summe der freien und latenten Wärme eines Quantum Dampf im Maximum der Dichte für alle Temperaturen gleich, und dass also

$$\frac{dr}{dt} + c = 0^1)$$

sei, musste man schliessen, dass für diese Flüssigkeit auch $h=0$ sei, und dieses hat man in der That auch vielfach als richtig ausgesprochen, indem man sagte, wenn ein Quantum Dampf sich im Maximum der Dichte befunde, und dann in einem für Wärme undurchdringlichen Gefässe zusammengedrückt werde oder sich ausdehne, so bleibe es im Maximum der Dichte. Nachdem aber Regnault²⁾ das Watt'sche Gesetz dahin berichtigt hat, dass man ziemlich angenähert setzen kann:

$$\frac{dr}{dt} + c = 0,305^3),$$

dargestellt wird, so würde man diesen Ausdruck gleich Null zu setzen haben, und dadurch die Gleichung (8) erhalten, welche man auch in der Form

$$h = \frac{dr}{dt} + c$$

schreiben kann. 1864.]

¹⁾ [Das im Texte erwähnte, früher für richtig gehaltene Watt'sche Gesetz behauptet, dass die Summe der beiden Wärmemengen, welche man gebraucht, um eine Gewichtseinheit Wasser von 0° bis zur Temperatur t zu erwärmen und dann bei dieser Temperatur in Dampf zu verwandeln, von der Temperatur t unabhängig sei. Danach würde man zu setzen haben:

$$r + \int_0^t c dt = \text{Const.}$$

und durch Differentiation dieser Gleichung die im Texte angeführte Gleichung

$$\frac{dr}{dt} + c = 0$$

erhalten. 1864.]

²⁾ *Mém. de l'Acad. T. XXI*, das 9te und 10te Mémoire.

³⁾ [Regnault hat gefunden, dass die Summe der freien und latenten Wärme nicht, wie es nach dem Watt'schen Gesetze sein sollte, constant ist, sondern mit wachsender Temperatur in der Weise zunimmt, dass man angenähert setzen kann:

giebt die Gleichung (8) auch für h den Werth 0,305. Es würde also folgen, dass das vorher betrachtete Dampfquantum in dem für Wärme undurchdringlichen Gefässe bei der Zusammendrückung sich zum Theil niederschlagen müsse, dagegen bei der Ausdehnung nicht mehr im Maximum der Dichte bleibe, indem seine Temperatur nicht in dem Verhältnisse abnehme, wie es der Abnahme der Dichte entspreche.

Ganz anders verhält es sich, wenn man die Gleichung (8) durch (III.) ersetzt. Der Ausdruck auf der rechten Seite ist seiner Natur nach immer positiv, und daraus folgt zunächst, dass h kleiner als 0,305 sein muss. Weiterhin wird sich aber auch noch ergeben, dass der Werth jenes Ausdruckes so gross ist, dass h sogar negativ wird¹⁾. Man muss also schliessen, dass das obige Dampfquantum nicht bei der *Zusammendrückung*, sondern vielmehr bei der *Ausdehnung* sich theilweise niederschlägt, während bei der Zusammendrückung seine Temperatur in stärkerem Verhältnisse steigt, als es der Zunahme der Dichte entspricht, so dass es dann nicht mehr im Maximum der Dichte bleibt.

Dieses Resultat ist freilich der vorher erwähnten gewöhn-

$$r + \int_0^t c \, dt = 606,5 + 0,305 t$$

woraus durch Differentiation die Gleichung

$$\frac{dr}{dt} + c = 0,305$$

folgt. 1864.]

¹⁾ [Um zu entscheiden, ob die aus (III.) hervorgehende Gleichung

$$h = \frac{dr}{dt} + c - A(s - \sigma) \frac{dp}{dt}$$

für h einen positiven oder negativen Werth giebt, muss der numerische Werth von A bekannt sein, und da von der numerischen Bestimmung dieser Constanten im vorangegangenen Theile der Abhandlung noch nicht die Rede gewesen ist, so habe ich auch die Bestimmung der Grösse h an dieser Stelle nicht weiter besprochen, sondern habe auf das Nachfolgende verwiesen. Im zweiten Theile der Abhandlung wird für das Product $A(s - \sigma) \frac{dp}{dt}$ ein nur aus bekannten Grössen bestehender Ausdruck gefunden werden, durch dessen Einsetzung in die vorstehende Gleichung man eine Gleichung erhält, aus welcher h ohne Weiteres, nicht nur dem Vorzeichen nach, sondern auch der Grösse nach, als Function der Temperatur bestimmt werden kann. 1864.]

lichen Vorstellung gerade entgegengesetzt, doch glaube ich nicht, dass irgend eine experimentelle Erfahrung dagegen spricht. Vielmehr steht es mit dem von Pambour beobachteten Verhalten des Dampfes besser in Einklang, als jene Vorstellung. Dieser fand nämlich ¹⁾, dass der Dampf, welcher nach verrichteter Arbeit aus einer Locomotive tritt, stets die Temperatur besitzt, zu welcher die gleichzeitig beobachtete Spannkraft als Maximum gehört. Daraus folgt, dass h entweder $= 0$ ist, wie man es damals annahm, weil dies mit dem so schon für wahrscheinlich gehaltenen Watt'schen Gesetze übereinstimmte, oder dass h negativ ist. Wäre nämlich h positiv, so müsste die Temperatur des Dampfes bei der Ausströmung, im Vergleiche zu seiner Spannkraft, zu hoch sein, und das hätte Pambour nicht entgehen können. Ist dagegen der vorherigen Angabe gemäss h negativ, so kann dadurch nicht eine zu niedrige Temperatur entstehen, sondern es muss nur ein Theil des Dampfes tropfbar flüssig werden, um den übrigen Dampf in der gehörigen Temperatur zu erhalten. Dieser Theil braucht aber nicht gross zu sein, da eine geringe Menge Dampf beim Niederschlagen eine verhältnissmässig grosse Wärmemenge frei macht, und das entstandene Wasser wird daher wahrscheinlich mechanisch von dem übrigen Dampfe mit fortgeführt, und konnte bei jenen Versuchen um so eher unbeachtet bleiben, als man, wenn man es bemerkte, glauben konnte, es sei schon aus dem Dampfkessel als Wasser mechanisch mit fortgerissen ²⁾.

Die bisherigen Folgerungen sind nur aus dem oben aufgestellten Grundsätze ohne irgend eine weitere Voraussetzung abgeleitet. Die für die permanenten Gase erhaltene Gleichung (IIa.) lässt sich indessen durch eine sehr nahe liegende Nebenannahme noch bedeutend fruchtbarer machen. Die Gase zeigen in ihrem Verhalten, besonders in der durch das M. und G. Gesetz ausge-

¹⁾ *Traité des locomotives II^e édition und Théorie des machines à vapeur II^e éd.*

²⁾ [Der Vorgang, auf welchen die Beobachtung von Pambour sich bezieht, ist zu complicirt, um zu einer genauen Vergleichung mit dem oben gewonnenen theoretischen Resultate geeignet zu sein. Ich habe die Beobachtung daher auch nicht in dem Sinne angeführt, um sie als eine sichere Bestätigung des theoretischen Resultates geltend zu machen, sondern nur, um zu zeigen, dass sie mit demselben besser vereinbar ist, als mit den früheren Ansichten. 1864.]

sprochenen Beziehung zwischen Volumen, Druck und Temperatur, eine so grosse Regelmässigkeit, dass man dadurch zu der Vorstellung geleitet wird, dass die gegenseitige Anziehung der Theilchen, welche im Innern der festen und tropfbar flüssigen Körper wirkt, bei den Gasen schon aufgehoben sei, so dass die Wärme, während sie bei jenen Körpern, um eine Ausdehnung zu bewirken, nicht bloss den äusseren Druck, sondern auch die innere Anziehung überwinden muss, es bei den Gasen nur mit dem äusseren Drucke zu thun habe. Ist dieses der Fall, so kann bei der Ausdehnung eines Gases nur so viel Wärme *latent* werden, wie zu *äusserer* Arbeit verbraucht wird. Ferner ist auch kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass ein Gas, wenn es sich bei constanter Temperatur ausgedehnt hat, dann mehr *freie* Wärme enthalte, als vorher. Giebt man auch dieses zu, so erhält man den Satz: *ein permanentes Gas verschluckt, wenn es sich bei constanter Temperatur ausdehnt, nur so viel Wärme, wie zu der äusseren Arbeit, die es dabei leistet, verbraucht wird*; ein Satz, der wahrscheinlich für jedes Gas in eben dem Grade genau ist, in welchem das M. und G. Gesetz auf dasselbe Anwendung findet ¹⁾.

Hieraus folgt dann sogleich, dass

$$(9) \quad \left(\frac{dQ}{dv}\right) = A \cdot R \frac{a+t}{v}$$

ist, da, wie schon oben erwähnt, $R \frac{a+t}{v} dv$ die bei der Ausdehnung um dv geleistete äussere Arbeit darstellt. Demnach kann die in (IIa.) vorkommende Function U kein v enthalten, und die Gleichung geht daher über in:

¹⁾ [Es war schon vor mir von einigen Autoren die Wärme, welche bei der Ausdehnung eines Gases verschwindet, einfach als Aequivalent der durch Ueberwindung des Druckes gethanen Arbeit betrachtet. In der Vollständigkeit aber, wie ich den Satz ausgesprochen habe, nämlich: dass zwar im Allgemeinen bei der Ausdehnung eines Körpers gleichzeitig *äussere* und *innere* Arbeit gethan wird, dass aber speciell bei permanenten Gasen das M. und G. Gesetz dazu berechtigt, die *innere* Arbeit als verschwindend klein anzunehmen, dass ferner diese Annahme bei den verschiedenen Gasen in demselben Grade genau sein muss, in welchem das M. und G. Gesetz auf sie Anwendung findet, und dass endlich in dem Satze auch noch die weitere Voraussetzung liegt, dass die in dem Gase wirklich vorhandene Wärme von seiner Dichtigkeit unabhängig ist, — in dieser Vollständigkeit ist der Satz, so viel ich weiss, vor mir von Niemand ausgesprochen. 1864.]

$$(IIb.) \quad dQ = c dt + AR \frac{a+t}{v} dv,$$

worin c nur eine Function von t sein kann¹⁾, und es ist sogar wahrscheinlich, dass diese Grösse c , welche die spezifische Wärme des Gases bei constantem Volumen bedeutet, eine Constante ist.

Um nun diese Gleichung auf besondere Fälle anzuwenden, muss man die aus den Bedingungen jedes einzelnen Falles sich ergebende Beziehung zwischen den Veränderlichen Q , t und v mit der Gleichung in Verbindung bringen, und sie dadurch integrabel machen²⁾. Es sollen hier nur einige einfache Beispiele der Art angeführt werden, welche entweder an sich von Interesse sind, oder es dadurch werden, dass man sie mit anderen schon früher ausgesprochenen Sätzen vergleichen kann.

Man kann zunächst die spezifische Wärme des Gases bei constantem Volumen und die bei constantem Drucke erhalten, wenn man in (IIb.) $v = \text{const.}$ und $p = \text{const.}$ setzt. Im ersteren Falle wird $dv = 0$ und (IIb.) geht über in:

$$(10) \quad \frac{dQ}{dt} = c.$$

¹⁾ [Schreibt man nämlich die Gleichung (IIa.) in der Form:

$$dQ = \left(\frac{dU}{dt}\right) dt + \left[\left(\frac{dU}{dv}\right) + AR \frac{a+t}{v}\right] dv,$$

so folgt unmittelbar, dass man zu setzen hat:

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) = \left(\frac{dU}{dv}\right) + AR \frac{a+t}{v}.$$

Wenn nun andererseits die Gleichung (9), nämlich:

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) = AR \frac{a+t}{v}$$

gültig ist, so muss man aus dem Zusammenbestehen dieser beiden Gleichungen schliessen, dass $\left(\frac{dU}{dv}\right) = 0$ und somit die Function U bei vollkommenen Gasen von v unabhängig ist. Setzt man nun für den Differentialcoefficienten $\left(\frac{dU}{dt}\right)$, welcher natürlich die für U selbst gefundene Eigenschaft, von v unabhängig zu sein, theilt, das Zeichen c , so erhält man die Gleichung (IIb.). 1864.]

²⁾ [Die Gleichung (IIb.) gehört nämlich zu der in der Einleitung besprochenen Art von Gleichungen, welche sich erst dann integriren lassen, wenn noch eine zweite Gleichung zwischen den Veränderlichen angenommen ist, durch welche der Gang der Veränderungen bestimmt wird. 1864.]

Im letzteren Falle ergibt sich aus der Bedingung $p = \text{const.}$ mit Hülfe der Gleichung (I.):

$$dv = \frac{Rdt}{p}$$

oder:

$$\frac{dv}{v} = \frac{dt}{a + t},$$

und dieses in (IIb.) eingesetzt, giebt, wenn man die spezifische Wärme bei constantem Drucke mit c' bezeichnet:

$$(10a.) \quad \frac{dQ}{dt} = c' = c + AR^1).$$

Man sieht also, dass die Differenz der beiden spezifischen Wärmen für jedes Gas eine constante Grösse AR ist²⁾. Diese Grösse bietet aber auch für die verschiedenen Gase eine einfache Be-

¹⁾ [Man wird leicht einsehen, weshalb in den Gleichungen (10) und (10a.) der Bruch $\frac{dQ}{dt}$ ohne die bei den Brüchen $\frac{dQ}{dt}$ und $\frac{dQ}{dv}$ sonst angewandten Klammern geschrieben ist. Wenn nämlich eine Bedingung der Art, wie die, dass v constant sei, oder dass p constant sei, im Voraus angenommen wird, so ist dadurch der Gang der Veränderungen, welche das Gas erleiden kann, soweit festgestellt, dass die Zunahme von Q durch die Zunahme der einen Veränderlichen t vollständig bestimmt ist. Der Bruch $\frac{dQ}{dt}$ bedeutet also in einem solchen Falle nicht einen partiellen Differentialcoefficienten einer Grösse, welche von zwei unter sich unabhängigen Veränderlichen abhängt, sondern entspricht dem in der Einleitung S. 4 behandelten Bruche $\frac{dx}{dx}$, welcher in der Differentialgleichung, worin y als Function von x betrachtet wird, die linke Seite bildet. Uebrigens versteht es sich von selbst, dass die Bedeutung des Zeichens $\frac{dQ}{dt}$ in den beiden Gleichungen (10) und (10a.) nicht eine und dieselbe, sondern wegen der verschiedenen Bedingungen, auf welche die Gleichungen sich beziehen, verschieden ist. 1864.]

²⁾ [Da die Differenz zwischen den beiden spezifischen Wärmen c und c' constant ist, so gilt der oben für die spezifische Wärme bei constantem Volumen gezogene Schluss, dass sie von der Dichtigkeit und wahrscheinlich auch von der Temperatur des Gases unabhängig sei, auch für die spezifische Wärme bei constantem Drucke. Dieser Schluss stand mit gewissen, zur Zeit des Erscheinens meiner Abhandlung noch ziemlich allgemein für zuverlässig gehaltenen Beobachtungen von Suermann und von de la Roche und Bérard im Widerspruche, und wurde deshalb angefochten; seither aber ist er durch die 1853 veröffentlichten Versuche von Regnault bestätigt. 1864.]

ziehung dar. Der vollständige Ausdruck für R ist $\frac{p_0 v_0}{a + t_0}$, wenn p_0 , v_0 und t_0 irgend drei zusammengehörige Werthe von p , v und t für eine Gewichtseinheit des betrachteten Gases sind, und daraus folgt, wie schon bei der Aufstellung der Gleichung (I.) erwähnt wurde, dass R umgekehrt proportional dem specifischen Gewichte des Gases ist, und dasselbe muss daher auch für die Differenz $c' - c = AR$ gelten, da A für alle Gase gleich ist.

Will man die specifische Wärme der Gase nicht nach der Gewichtseinheit, sondern, wie es gebräuchlicher ist, nach der Volumeneinheit rechnen, so braucht man, wenn das Volumen sich auf die Temperatur t_0 und den Druck p_0 bezieht, c und c' nur durch v_0 zu dividiren. Seien diese Quotienten mit γ und γ' bezeichnet, so erhält man:

$$(11) \quad \gamma' - \gamma = \frac{A \cdot R}{v_0} = A \frac{p_0}{a + t_0}.$$

In dieser letzten Grösse kommt nichts mehr vor, was von der besonderen Natur des Gases abhängig wäre, und *die Differenz der nach der Volumeneinheit gerechneten specifischen Wärmen ist also für alle Gase gleich.* Diesen Satz hat auch Clapeyron aus der Carnot'schen Theorie abgeleitet, während sich die vorher gefundene Constanz der Differenz $c' - c$ dort nicht ergibt, sondern der für dieselbe gefundene Ausdruck noch die Form einer Temperaturfunction hat.

Dividirt man die Gleichung (11) auf beiden Seiten mit γ , so kommt:

$$(12) \quad k - 1 = \frac{A}{\gamma} \cdot \frac{p_0}{a + t_0},$$

worin k der Kürze wegen für den Quotienten $\frac{\gamma'}{\gamma}$ gesetzt ist, welcher mit dem Quotienten $\frac{c'}{c}$ gleichbedeutend ist, und durch die theoretischen Betrachtungen von Laplace über die Fortpflanzung des Schalles in der Luft eine besondere Wichtigkeit für die Wissenschaft erlangt hat. *Der Ueberschuss dieses Quotienten über die Einheit ist also bei verschiedenen Gasen der specifischen Wärme derselben bei constantem Volumen umgekehrt proportional, wenn die letztere nach der Volumeneinheit gerechnet wird.* Dieser Satz ist in der That von Dulong durch Versuche¹⁾ so nahe als richtig

¹⁾ *Ann. de chim. et de phys.* XLI. und *Pogg. Ann.* XVI.

gefunden worden, dass er ihn mit Rücksicht auf seine theoretische Wahrscheinlichkeit als streng richtig angenommen, und dann umgekehrt dazu benutzt hat, aus den durch die Beobachtung ermittelten Werthen von k die specifischen Wärmen der verschiedenen Gase zu berechnen. Dabei muss jedoch bemerkt werden, dass der Satz theoretisch nur so weit verbürgt ist, als das M. und G. Gesetz gilt, was nicht bei allen von Dulong angewandten Gasen mit hinlänglicher Genauigkeit stattfindet.

Nimmt man an, dass die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen c constant sei, was schon oben als sehr wahrscheinlich bezeichnet wurde, so ergibt sich dasselbe auch für die specifische Wärme bei constantem Drucke, und folglich *muss dann auch der Quotient beider specifischen Wärmen $\frac{c'}{c} = k$ constant sein*. Dieser Satz, welchen schon Poisson nach Versuchen von Gay-Lussac und Welter als richtig angenommen, und seinen Untersuchungen über die Spannkraft und Wärme der Gase zu Grunde gelegt hat¹⁾, stimmt also mit der vorstehenden Theorie sehr gut überein, während er nach der Carnot'schen Theorie bei ihrer bisherigen Behandlung nicht möglich wäre.

Setzt man in der Gleichung (IIb.) $Q = \text{const.}$, so erhält man folgende Gleichung zwischen v und t :

$$(13) \quad cdt + AR \frac{a+t}{v} dv = 0,$$

woraus sich, wenn man c als constant betrachtet, ergibt:

$$\frac{AR}{v^c} \cdot (a+t) = \text{const.}$$

oder, da nach Gleichung (10a.) $\frac{AR}{c} = \frac{c'}{c} - 1 = k - 1$ ist:

$$v^{k-1} (a+t) = \text{const.}$$

und daraus wird, wenn v_0, t_0 und p_0 drei zusammengehörige Werthe von v, t und p sind:

$$(14) \quad \frac{a+t}{a+t_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1}.$$

Führen wir hierin mittelst der Gleichung (I.) erst für v und dann für t den Druck p ein, so kommt:

¹⁾ *Traité de mécanique II. éd. T. II, p. 646.*

$$(15) \quad \left(\frac{a+t}{a+t_0}\right)^k = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{k-1}$$

$$(16) \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^k.$$

Dieses sind die Beziehungen, welche zwischen Volumen, Temperatur und Druck stattfinden, wenn ein Gasquantum in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle zusammengedrückt wird, oder sich ausdehnt. Diese Gleichungen stimmen ganz mit denen überein, welche von Poisson für denselben Fall entwickelt sind ¹⁾, was eben darauf beruht, dass auch ek als constant betrachtet hat.

Setzt man endlich in der Gleichung (IIb.) $t = \text{const.}$, so fällt das erste Glied auf der rechten Seite fort, und es bleibt:

$$(17) \quad dQ = AR \frac{a+t}{v} dv,$$

woraus folgt:

$$Q = AR(a+t) \log v + \text{const.}$$

oder wenn man die zu Anfang der Volumenveränderung stattfindenden Werthe von v , p , t und Q mit v_0 , p_0 , t_0 und Q_0 bezeichnet:

$$(18) \quad Q - Q_0 = AR(a+t_0) \log \frac{v}{v_0}.$$

Hieraus ergibt sich zunächst der auch von Carnot entwickelte Satz: *wenn ein Gas ohne Temperaturveränderung sein Volumen verändert, so stehen die von demselben entwickelten oder verschluckten Wärmemengen in arithmetischer Reihe, während die Volumina eine geometrische Reihe bilden.*

Setzt man ferner in (18) für R wieder den vollständigen Ausdrück $\frac{p_0 v_0}{a+t_0}$, so kommt:

$$(19) \quad Q - Q_0 = A p_0 v_0 \log \frac{v}{v_0}.$$

Wendet man nun diese Gleichung auf die verschiedenen Gase in der Weise an, dass man nicht gleiche Gewichtsmengen derselben betrachtet, sondern solche Mengen, die zu Anfang das gleiche Volumen v_0 einnehmen, so ist sie in allen ihren Theilen von der besonderen Natur des Gases unabhängig, und stimmt mit dem

¹⁾ *Traité de méc. II, p. 647.*

bekanntem Satze überein, welchen Dulong, geleitet durch die oben erwähnte einfache Beziehung der Grösse $k - 1$, aufgestellt hat, dass alle Gase, wenn man bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke ein gleiches Volumen von ihnen nimmt, und sie dann um einen gleichen Bruchtheil dieses Volumens zusammendrückt oder ausdehnt, eine gleiche absolute Wärmemenge entwickeln oder verschlucken. Die Gleichung (19) ist aber noch viel allgemeiner. Sie sagt ausserdem, dass die Wärmemenge unabhängig ist von der Temperatur, bei welcher die Volumenveränderung geschieht, wenn nur die Quantität des angewandten Gases immer in der Weise bestimmt wird, dass auch bei den verschiedenen Temperaturen die anfänglich stattfindenden Volumina v_0 gleich sind; ferner, dass, wenn der anfängliche Druck in den verschiedenen Fällen verschieden ist, die Wärmemengen diesem proportional sind.

II. Folgerungen aus dem Carnot'schen Grundsätze in Verbindung mit dem Vorigen.

Carnot hat, wie schon oben erwähnt wurde, angenommen, dass der Erzeugung von Arbeit als Aequivalent ein blosser Uebergang von Wärme aus einem warmen in einen kalten Körper entspreche, ohne dass die Quantität der Wärme dabei verringert werde.

Der letzte Theil dieser Annahme, nämlich dass die Quantität der Wärme unverringert bleibe, widerspricht unserem früheren Grundsätze, und muss daher, wenn wir diesen festhalten wollen, verworfen werden. Der erste Theil dagegen kann seinem Hauptinhalte nach fortbestehen. Denn wenn wir auch eines eigentlichen Aequivalentes für die erzeugte Arbeit nicht mehr bedürfen, nachdem wir als solches einen wirklichen Verbrauch von Wärme angenommen haben, so bleibt es doch möglich, dass jener Uebergang gleichzeitig mit dem Verbräuche stattfindet, und ebenfalls zur Arbeit in einer bestimmten Relation stehe. Es kommt also darauf an, zu untersuchen, ob diese Annahme ausser der Möglichkeit auch eine hinlängliche Wahrscheinlichkeit für sich habe.

Ein Uebergang von Wärme aus einem warmen in einen kalten Körper findet allerdings in solchen Fällen statt, wo Arbeit durch Wärme erzeugt, und zugleich die Bedingung erfüllt wird, dass der wirksame Stoff sich am Schlusse wieder in demselben Zustande befinde, wie zu Anfang. Bei den oben beschriebenen

und in den Fig. 1 und 3 dargestellten Processen z. B. haben wir gesehen, dass das Gas und das verdampfende Wasser bei der Volumenvergrößerung Wärme vom Körper A empfangen, und bei der Volumenverringernng Wärme an den Körper B abgaben, so dass also eine gewisse Wärmemenge von A nach B übertragen wurde, und diese war sogar viel grösser als die, welche wir als verbraucht annahmen, so dass bei den unendlich kleinen Veränderungen, welche in Fig. 2 und 4 dargestellt sind, die letztere ein unendlich Kleines der zweiten Ordnung bildete, während die erstere ein solches von der ersten Ordnung war. Um jedoch diese übergeführte Wärme mit der Arbeit in Beziehung bringen zu können, ist noch eine Beschränkung nöthig. Da nämlich auch ein Wärmeübergang ohne mechanischen Effect stattfinden kann, wenn ein warmer und ein kalter Körper sich unmittelbar berühren, und die Wärme durch Leitung hinüberströmt, so muss, wenn man für den Uebergang einer bestimmten Wärmemenge zwischen zwei Körpern von bestimmten Temperaturen t und τ das Maximum der Arbeit erlangen will, der Vorgang so geleitet werden, wie es in den obigen Fällen geschehen ist, dass nie zwei Körper von verschiedener Temperatur in Berührung kommen.

Dieses *Maximum* der Arbeit nun ist es, welches mit dem Wärmeübergange verglichen werden muss, und dabei findet sich, dass man in der That Grund hat, mit Carnot anzunehmen, dass es nur von der Menge der übergeführten Wärme und von den Temperaturen t und τ der beiden Körper A und B , nicht aber von der Natur des vermittelnden Stoffes abhängt. Dieses Maximum hat nämlich die Eigenschaft, dass man durch *Verbrauch* desselben auch wieder eine ebenso grosse Wärmemenge von dem kalten Körper B nach dem warmen A hinüberschaffen kann, als bei seiner *Hervorbringung* von A nach B gehen musste. Man wird sich davon leicht überzeugen, wenn man sich die ganzen oben beschriebenen Vorgänge in umgekehrter Weise ausgeführt denkt, so dass also z. B. im ersten Falle das Gas sich zuerst allein ausdehnt, bis seine Temperatur von t bis τ gesunken ist, dann die Ausdehnung in Verbindung mit B fortsetzt, darauf allein zusammengedrückt wird, bis seine Temperatur wieder t ist, und endlich die letzte Zusammendrückung in Verbindung mit A erleidet. Dann wird bei der Zusammendrückung mehr Arbeit verbraucht, als bei der Ausdehnung erzeugt ist, so dass im Ganzen ein Verlust von Arbeit stattfindet, der ebenso gross ist, als der bei dem früheren

Verfahren entstandene Gewinn. Ferner wird dem Körper *B* ebenso viel Wärme entzogen, als ihm früher mitgetheilt wurde, und dem Körper *A* ebenso viel mitgetheilt, als ihm früher entzogen wurde, woraus folgt, dass sowohl dieselbe Wärmemenge, welche früher verbraucht wurde, jetzt erzeugt wird, als auch die, welche früher von *A* nach *B* geführt wurde, jetzt von *B* nach *A* geht.

Denkt man sich nun, dass es zwei Stoffe gebe, von denen der eine bei einem bestimmten Wärmeübergange mehr Arbeit als der andere erzeugen könne, oder, was dasselbe ist, bei Hervorbringung einer bestimmten Arbeit weniger Wärme von *A* nach *B* überzuführen brauche, als der andere, so könnte man diese beiden Stoffe abwechselnd anwenden, indem man mit dem ersteren durch den obigen Process Arbeit erzeugte, und dann mit dem letzteren unter Verwendung derselben Arbeit den umgekehrten Process vornähme. Dann würden am Schlusse beide Körper wieder in ihrem ursprünglichen Zustande sein; ferner würden die erzeugte und die verbrauchte Arbeit sich gerade aufgehoben haben, und somit könnte auch nach dem früheren Grundsatz die Quantität der Wärme sich weder vermehrt noch vermindert haben. Nur in Bezug auf die *Vertheilung* der Wärme wäre ein Unterschied eingetreten, indem mehr Wärme von *B* nach *A* als von *A* nach *B* gebracht wäre, und somit im Ganzen ein Uebergang von *B* nach *A* stattgefunden hätte. Durch Wiederholung dieser beiden abwechselnden Processe könnte man also, ohne irgend einen Kraftaufwand oder eine andere Veränderung, beliebig viel Wärme aus einem *kalten* Körper in einen *warmen* schaffen, und das widerspricht dem sonstigen Verhalten der Wärme, indem sie überall das Bestreben zeigt, vorkommende Temperaturdifferenzen auszugleichen und also aus den *wärmeren* Körpern in die *kälteren* überzugehen ¹⁾.

¹⁾ [Der hier angenommene Satz, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, mit Hülfe dessen ich die Beziehung zwischen der gewonnenen Arbeit und der übergegangen Wärme theoretisch begründet habe, ist als ein Grundsatz von derselben Wichtigkeit, wie der, dass man nicht Arbeit oder Wärme aus nichts schaffen kann, zu betrachten, und ich habe es später wegen gewisser abweichender Meinungen anderer Autoren noch für nöthig gehalten, ihn zum Gegenstande einer eigenen Abhandlung zu machen, welche weiter unten folgen wird. 1864.]

Demnach scheint es *theoretisch* gerechtfertigt zu sein, den ersten und eigentlich wesentlichen Theil der Carnot'schen Annahme beizubehalten, und als zweiten Grundsatz neben dem früher aufgestellten anzuwenden; und die Richtigkeit dieses Verfahrens wird, wie wir gleich sehen werden, auch durch den *Erfolg* schon mehrfach bestätigt.

Nach dieser Annahme können wir das Maximum der Arbeit, welche bei dem Uebergange einer Wärmeeinheit aus dem Körper *A* mit der Temperatur *t* in den Körper *B* mit der Temperatur τ hervorgebracht werden kann, als Function von *t* und τ bezeichnen. Diese Function muss natürlich ihrem Werthe nach um so kleiner sein, je kleiner die Differenz $t - \tau$ ist, und muss, wenn diese unendlich klein ($= dt$) wird, in das Product aus *dt* und einer Function von *t* allein übergehen. Für den letzteren Fall, auf den es uns vorläufig ankommt, kann man also die Arbeit unter der Form:

$$\frac{1}{C} \cdot dt$$

darstellen, worin *C* eine blosse Function von *t* bedeutet ¹⁾.

¹⁾ [Es wird vielleicht nicht unzweckmässig sein, das hier im Texte gesagte noch etwas näher zu erläutern.

Wenn irgend ein Stoff einen in sich geschlossenen Cyclus von Veränderungen erleidet, und dadurch einem Körper *A* von der Temperatur *t* Wärme entzogen, und von dieser Wärme ein Theil zur Erzeugung von Arbeit verbraucht, und der übrige Theil an einen Körper *B* von der Temperatur τ abgegeben wird, so muss nach den obigen Auseinandersetzungen der letztgenannte Theil, also die von *A* nach *B* übergegangene Wärmemenge, zur Grösse der erzeugten Arbeit, (sofern diese letztere das oben besprochene Maximum ist,) in einem bestimmten Verhältnisse stehen, welches nur von den Temperaturen der beiden Körper *A* und *B*, und nicht von der Natur des vermittelnden Stoffes oder von der Art seiner Veränderungen abhängt. Man muss also eine Gleichung von folgender Form bilden können:

$$(a) \quad \frac{\text{die erzeugte Arbeit}}{\text{die übergegangene Wärme}} = \varphi(t, \tau),$$

worin $\varphi(t, \tau)$ eine allgemein gültige Function der beiden Temperaturen *t* und τ bedeutet. Diese Function ist es, welche, wie im Texte gesagt ist, das Maximum der erzeugten Arbeit für die Einheit der übergegangenen Wärme darstellt.

Sei nun die Temperatur *t* des Körpers *A* als gegeben betrachtet, während für die Temperatur τ des Körpers *B* beliebige Werthe angenommen werden können, so sieht man leicht, dass, wenn die Temperaturdifferenz $t - \tau$ kleiner wird, dann auch die Arbeit, welche dem Uebergange der

Um dieses Resultat auf die permanenten Gase anzuwenden, kehren wir wieder zu dem in Fig. 2 dargestellten Vorgange zurück. Dort ging bei der ersten Ausdehnung die Wärmemenge:

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)dv$$

aus A in das Gas über, und bei der ersten Zusammendrückung wurde davon der Theil:

$$\left[\left(\frac{dQ}{dv}\right) + \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dv}\right)\delta v - \frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right)dt\right]d'v$$

oder

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)dv - \left[\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)\right]dv dt$$

Wärmeeinheit entspricht, kleiner werden muss, und wenn die Temperaturdifferenz unendlich klein wird, so dass man sie durch dt bezeichnen kann, dann auch die Arbeit ein unendlich Kleines von derselben Ordnung werden muss. Denken wir uns also in der die Arbeit darstellenden Function $\varphi(t, \tau)$ an die Stelle von τ den Werth $t - dt$ gesetzt, und dann die Function in eine nach steigenden Potenzen von dt fortschreitende Reihe entwickelt, so muss in dieser Reihe das Glied, welches in Bezug auf dt von der niedrigsten Ordnung ist, von der ersten Ordnung sein, und wir können daher, wenn wir die Glieder von höheren Ordnungen vernachlässigen, schreiben:

$$\varphi(t, t - dt) = \psi(t) dt,$$

worin $\psi(t)$ eine ebenfalls allgemein gültige Function von t ist. Bei Ausführung von weiteren Rechnungen stellt es sich heraus, dass die Gleichungen eine etwas bequemere Form annehmen, wenn man, anstatt die Function $\psi(t)$ selbst hinzuschreiben, für ihren reciproken Werth, also für den Bruch $\frac{1}{\psi(t)}$, ein besonderes Zeichen einführt, und da Clapeyron zur Bezeichnung dieses Bruches den Buchstaben C angewandt hat, so habe auch ich vorläufig diesen Buchstaben beibehalten. Hiernach ist also zu setzen:

$$\varphi(t, t - dt) = \frac{1}{C} \cdot dt,$$

und die Gleichung (a) geht somit für den Fall, wo die Körper A und B die Temperaturen t und $t - dt$ haben, in die folgende über:

$$(b) \quad \frac{\text{die erzeugte Arbeit}}{\text{die übergegangene Wärme}} = \frac{1}{C} \cdot dt.$$

Die mit C bezeichnete Temperaturfunction ist diejenige, welche häufig die Carnot'sche Function genannt wird. Im weiteren Verlaufe dieser Abhandlung wird sich Gelegenheit bieten, die Form der Function zu bestimmen, wobei sich für sie ein so einfacher Ausdruck ergeben wird, dass man diesen Ausdruck selbst in die Gleichungen einsetzen kann, und dadurch dann das Zeichen C überflüssig wird. 1864.]

an den Körper *B* abgegeben. Die letztere Grösse ist also die übergeführte Wärmemenge; da wir aber das Glied zweiter Ordnung gegen das von der ersten Ordnung vernachlässigen können, so behalten wir einfach:

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv.$$

Die zugleich hervorgebrachte Arbeit war:

$$\frac{R dv dt}{v},$$

und wir können somit die Gleichung bilden:

$$\frac{R \frac{dv dt}{v}}{\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv} = \frac{1}{C} \cdot dt$$

oder:

$$(IV.) \quad \left(\frac{dQ}{dv}\right) = \frac{R \cdot C}{v} \text{)}.$$

Machen wir zweitens die entsprechende Anwendung auf den in Fig. 4 dargestellten Vorgang bei der Verdampfung, so war dort die von *A* nach *B* übergeführte Wärmemenge:

$$\left(r - \frac{dr}{dt} dt\right) d'm$$

oder:

$$r dm - \left(\frac{dr}{dt} + c - h\right) dm dt,$$

wofür wir wieder mit Vernachlässigung des Gliedes von der zweiten Ordnung einfach

$$r dm$$

1) [Man kann diese Gleichung in derselben Weise, wie es mit der Gleichung (II.) in der hinzugefügten Anmerkung geschehen ist, verallgemeinern, indem man für den Bruch $\frac{R}{v}$, welcher bei gasförmigen Körpern den Werth des Differentialcoefficienten $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ darstellt, den Differentialcoefficienten selbst setzt, wodurch man die Gleichung

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) = C \left(\frac{dp}{dt}\right)$$

setzen können. Die dabei hervorgebrachte Arbeit war:

$$(s - \sigma) \frac{dp}{dt} dm dt,$$

und wir erhalten also die Gleichung:

$$\frac{(s - \sigma) \frac{dp}{dt} dm dt}{r dm} = \frac{1}{C} \cdot dt$$

oder

$$(V.) \quad r = C \cdot (s - \sigma) \frac{dp}{dt} {}^1).$$

Dieses sind die beiden analytischen Ausdrücke des Carnot'schen Grundsatzes, wie sie von Clapeyron in seiner Arbeit, wenn auch in etwas anderer Form, aufgestellt sind. In Bezug auf die Dämpfe bleibt dieser bei der Gleichung (V.) und einigen unmittelbaren Anwendungen derselben stehen. Bei den Gasen dagegen macht er die Gleichung (IV.) zur Grundlage einer weiteren Entwicklung, und nur durch diese Entwicklung ist die theilweise Abweichung seiner Resultate von den unsrigen entstanden ²⁾.

¹⁾ [Diese Gleichung ist auch nur eine specielle Form der Gleichung

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) = C \left(\frac{dp}{dt}\right),$$

indem man im vorliegenden Falle, wo die Wärme, welche dem betrachteten (aus Flüssigkeit und Dampf bestehenden) Körper bei der Volumenzunahme mitgetheilt werden muss, die zur Dampfbildung verbrauchte sogenannte latente Wärme ist, setzen kann:

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) = \frac{r}{s - \sigma}.$$

Der Differentialcoefficient $\frac{dp}{dt}$ ist in der Gleichung (V.), sowie in allen auf gesättigten Dampf bezüglichen Gleichungen, ohne Klammern geschrieben, aus dem schon einmal erwähnten leicht ersichtlichen Grunde. 1864.]

²⁾ [Clapeyron ist nämlich bei der Behandlung der Gleichung (IV.) und der in der Anmerkung dazu angeführten allgemeineren Gleichung von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Grösse Q durch den augenblicklich stattfindenden Zustand des Körpers vollkommen bestimmt sei, und sich daher ohne Weiteres durch eine Function der beiden Veränderlichen, von denen der Zustand des Körpers abhängt, (als welche er p und v gewählt hat,) darstellen lasse. In diesem Sinne hat er die Integration ausgeführt. 1864.]

Wir wollen nun jene beiden Gleichungen mit den Ergebnissen des ersten Grundsatzes in Verbindung bringen, und zwar zunächst die Gleichung (IV.) mit den dort für permanente Gase abgeleiteten Folgerungen.

Beschränken wir uns dabei auf diejenige Folgerung, bei welcher nur der Grundsatz selbst vorausgesetzt ist, also auf die Gleichung (IIa.), so können wir die Grösse U , welche darin als willkürliche Function von v und t steht, durch (IV.) näher bestimmen, und die Gleichung geht dann über in:

$$(IIc.) \quad dQ = \left[B + R \left(\frac{dC}{dt} - A \right) \log v \right] dt + \frac{R \cdot C}{v} dv,$$

worin B nur noch eine willkürliche Function von t ist ¹⁾.

Erkennen wir dagegen auch die Nebenannahme als richtig an, so wird dadurch die Gleichung (IV.) zur näheren Bestimmung

¹⁾ [Man erhält diese Gleichung auf folgende Weise. Aus der Gleichung (IIa.), nämlich:

$$(IIa.) \quad dQ = dU + AR \frac{a+t}{v} dv$$

ergiebt sich:

$$\left(\frac{dQ}{dv} \right) = \left(\frac{dU}{dv} \right) + AR \frac{a+t}{v}.$$

Hierin für $\left(\frac{dQ}{dv} \right)$ den in (IV.) gegebenen Werth gesetzt, kommt:

$$\frac{R \cdot C}{v} = \left(\frac{dU}{dv} \right) + AR \frac{a+t}{v}$$

oder:

$$\left(\frac{dU}{dv} \right) = [C - A(a+t)] \frac{R}{v}.$$

Hieraus erhält man durch Integration nach v :

$$U = [C - A(a+t)] R \log v + \varphi(t),$$

worin $\varphi(t)$ eine willkürliche Function von t bedeutet. Diese Gleichung vollständig differentiirt, und dabei für den Differentialcoefficienten $\frac{d\varphi(t)}{dt}$, welcher ebenso, wie $\varphi(t)$ selbst, als eine willkürliche Function von t zu betrachten ist, den Buchstaben B gesetzt, giebt:

$$dU = \left[\left(\frac{dC}{dt} - A \right) R \log v + B \right] dt + [C - A(a+t)] \frac{R}{v} dv.$$

Wenn man diesen Ausdruck in die Gleichung (IIa.) für dU einsetzt, so hebt sich das Glied $AR \frac{a+t}{v} dv$ auf, und es entsteht die im Texte unter (IIc.) gegebene Gleichung. 1864.]

von (IIa.) unnöthig, indem derselbe Zweck schon durch die Gleichung (9), welche als unmittelbare Folge aus jener Annahme, in Verbindung mit dem ersten Grundsätze, hervorging, viel vollständiger erreicht ist. Wir gewinnen aber dadurch eine Gelegenheit, die Resultate beider Grundsätze einer gegenseitigen Probe zu unterwerfen. Die Gleichung (9) lautete:

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) = \frac{R \cdot A(a+t)}{v},$$

und indem wir diese mit (IV.) zusammenhalten, sehen wir, dass beide dasselbe aussagen, nur die eine in bestimmterer Weise, als die andere, indem für die in (IV.) nur allgemein angedeutete Temperaturfunction C in (9) schon der specielle Ausdruck $A(a+t)$ gegeben ist.

Zu dieser auffallenden Uebereinstimmung kommt noch, dass auch die Gleichung (V.), in welcher eben jene Function C vorkommt, ganz dafür spricht, dass $A(a+t)$ wirklich der richtige Ausdruck für dieselbe sei. Diese Gleichung ist nämlich von Clapeyron und Thomson benutzt, um für einzelne Temperaturen die Werthe von C zu berechnen. Clapeyron hat als solche Temperaturen die Kochpunkte von Aether, Alkohol, Wasser und Terpenthinöl gewählt, und ist, indem er die für diese Flüssigkeiten bei ihren Kochpunkten durch Versuche bestimmten Werthe von $\frac{dp}{dt}$, s und r in die Gleichung (V.) eingesetzt hat, für C zu den in der zweiten Columne der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen gelangt. Thomson dagegen hat nur den *Wasserdampf*, aber bei verschiedenen Temperaturen betrachtet, und daraus für alle einzelnen Grade zwischen 0° und 230° Cent. den Werth von C berechnet. Dazu haben ihm in Bezug auf die Grössen $\frac{dp}{dt}$ und r die Regnault'schen Beobachtungsreihen eine zuverlässige Grundlage geliefert; aber die Grösse s ist für andere Temperaturen noch weniger bekannt, als für den Kochpunkt, und in Bezug auf diese sah er sich daher genöthigt, eine Annahme zu machen, die er selbst nur als annähernd richtig und als eine vorläufige Aushilfe bis zur Ermittlung genauerer Data betrachtete, dass nämlich der Wasserdampf im Maximum seiner Dichte dem M. und G. Gesetze folge. Die Zahlen, welche sich aus seiner Rechnung für dieselben Temperaturen, welche Clapeyron benutzt hat, er-

geben, sind nach vorheriger Reduction auf französische Maasse in der dritten Columnne angeführt.

I.

1.	2.	3.
t in Cent.- Gr.	C nach Cla- peyron.	C nach Thomson.
35°,5	0,733	0,728
78°,8	0,828	0,814
100°	0,897	0,855
156°,8	0,930	0,952

Man sieht, dass die in beiden Fällen gefundenen Werthe von C , ebenso wie die von $A(a+t)$, mit der Temperatur langsam zunehmen. Sie verhalten sich unter einander, wie die Zahlen folgender Reihen:

1; 1,13; 1,22; 1,27

1; 1,12; 1,17; 1,31

und wenn man die Verhältnisse der denselben Temperaturen entsprechenden Werthe von $A(a+t)$ bestimmt, indem man $a=273$ setzt, so erhält man:

1; 1,14; 1,21; 1,39.

Diese Reihe *relativer* Werthe weicht von den beiden vorigen nur so weit ab, wie es die Unsicherheit der Data, welche jenen vorigen zu Grunde liegen, gestattet, und dasselbe wird sich später bei der Bestimmung der Constanten A auch in Bezug auf die *absoluten* Werthe zeigen.

Eine solche Uebereinstimmung zwischen Resultaten, welche aus ganz verschiedenen Grundsätzen abgeleitet sind, kann nicht zufällig sein, und bildet vielmehr eine wichtige Bestätigung der beiden Grundsätze und der dem ersten hinzugefügten Nebenannahme.

Kehren wir nun zur Anwendung der Gleichungen (IV.) und (V.) zurück, so hat die erstere für die *permanenten Gase* nur dazu gedient, die schon gewonnenen Schlüsse noch mehr zu befestigen. Für die *Dämpfe* aber, und für alle anderen Stoffe, auf welche man

etwa den Carnot'schen Grundsatz noch anwenden will, gewährt sie darin einen wesentlichen Vortheil, dass man durch sie berechtigt ist, für die überall wiederkehrende Function C immer den bestimmten Ausdruck $A(a+t)$ zu setzen ¹⁾.

Die Gleichung (V.) geht dadurch über in:

$$(Va.) \quad r = A(a+t) \cdot (s - \sigma) \frac{dp}{dt},$$

und wir erhalten also für den Dampf eine einfache Beziehung zwischen der Temperatur, bei der er sich bildet, dem Drucke, dem Volumen und der latenten Wärme, und können diese zu weiteren Schlüssen benutzen.

Wenn das M. und G. Gesetz auch für die Dämpfe im Maximum der Dichte richtig wäre ²⁾, so müsste

¹⁾ [Es ist auf diese Weise das erreicht, worauf schon in einer früheren Anmerkung (S. 52) hingedeutet wurde, dass nämlich für die Temperaturfunction C , welche bei ihrer ersten Einführung unbestimmt blieb, ein bestimmter einfacher Ausdruck gewonnen ist. Da diese Function ihrer Bedeutung nach eine allgemeine Gültigkeit haben muss, so versteht es sich von selbst, dass man denselben Ausdruck, welchen man bei der speciellen Betrachtung der Ausdehnung eines vollkommenen Gases gefunden hat, auch auf alle übrigen Stoffe und auf alle Arten von Veränderungen, durch welche sie unter Verbrauch von Wärme Arbeit erzeugen können, anwenden darf. Wenn also von einem Körper A mit der Temperatur t nach einem Körper B mit der Temperatur $t - dt$ durch Vermittelung irgend eines veränderlichen Stoffes Wärme übergeführt wird, so kann man die Beziehung zwischen der übergegangenen Wärme und dem Maximum der dabei möglicher Weise erzeugten Arbeit durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\frac{\text{die erzeugte Arbeit}}{\text{die übergegangene Wärme}} = \frac{dt}{A(a+t)}.$$

Ebenso kann man die in der Anmerkung zu Gleichung (IV.) (S. 53) angeführte allgemeinere Gleichung jetzt in folgender Form schreiben:

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) = A(a+t) \left(\frac{dp}{dt}\right),$$

wodurch die Wärmemenge, welche ein Körper aufnehmen muss, wenn er unter dem Einflusse eines äusseren Druckes, welcher seiner eigenen Expansivkraft gleich ist, bei constanter Temperatur sein Volumen ändert, vollkommen bestimmt ist. 1864.]

²⁾ [Die in diesem Absatze nur vorübergehend gemachten ungenauen Annahmen haben einzig den Zweck, die von Roche aufgestellte, und von Holtzmann und anderen Autoren unter theoretischen Gesichtspuncten betrachtete Formel für die Spannkraft der Dämpfe näher zu beleuchten, und zu zeigen, einerseits, weshalb sie angenähert richtig ist, und andererseits, weshalb sie nicht genau richtig ist. 1864.]

$$(20) \quad ps = R(a + t)$$

sein. Eliminirt man mittelst dieser Gleichung die Grösse s aus (Va.), und vernachlässigt die Grösse σ , welche, wenn die Temperatur nicht sehr hoch ist, gegen s verschwindet, so kommt:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dt} = \frac{r}{AR(a+t)^2}.$$

Macht man hierin noch die zweite Annahme, dass r constant sei, so erhält man durch Integration, wenn p_1 die Spannkraft des Dampfes bei 100° bedeutet:

$$\log \frac{p}{p_1} = \frac{r(t-100)}{AR(a+100)(a+t)},$$

oder wenn man $t-100 = \tau$, $a+100 = \alpha$ und $\frac{r}{AR(a+100)} = \beta$ setzt:

$$(21) \quad \log \frac{p}{p_1} = \frac{\beta \cdot \tau}{\alpha + \tau}.$$

Diese Gleichung kann natürlich nicht genau richtig sein, weil die bei ihrer Entwicklung gemachten beiden Annahmen es nicht sind; da aber die letzteren sich wenigstens einigermaassen der Wahrheit nähern, so wird auch die Formel $\frac{\beta \cdot \tau}{\alpha + \tau}$ den Gang der Grösse

$\log \frac{p}{p_1}$ so zu sagen im Groben darstellen, und man kann sich daraus erklären, woher es kommt, dass sie, wenn man in ihr noch die Constanten α und β , anstatt ihnen die durch ihre Bedeutung bedingten Werthe zu geben, als willkürlich betrachtet, so geeignet ist, als empirische Formel zur Berechnung der Spannkräfte der Dämpfe zu dienen, ohne dass man sie doch für *vollkommen* theoretisch begründet zu halten braucht, wie es von einigen Seiten geschehen ist.

Die nächste Anwendung der Gleichung (Va.) möge nun darin bestehen, beim *Wasserdampfe*, für welchen wir die meisten Beobachtungsdata besitzen, zu untersuchen, *wie weit er im Maximum seiner Dichte vom M. und G. Gesetze abweicht*, was nicht unbedeutend sein kann, da schon die Kohlensäure und schweflige Säure, bei Temperaturen und Spannungen, bei welchen sie noch weit von der Condensation entfernt sind, erhebliche Abweichungen zeigen.

Die Gleichung (Va.) lässt sich in folgende Form bringen:

$$(22) \quad Ap(s - \sigma) \frac{a}{a + t} = \frac{ar}{(a + t)^2 \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}}$$

Der hier auf der linken Seite befindliche Ausdruck müsste, wenn das M. und G. Gesetz gültig wäre, sehr nahe constant sein, denn jenes Gesetz würde nach (20) unmittelbar geben:

$$A \cdot ps \frac{a}{a + t} = A \cdot Ra,$$

und darin kann man für s mit grosser Annäherung $s - \sigma$ setzen. Dieser Ausdruck ist somit besonders geeignet, durch Vergleichung seiner wahren Werthe, wie sie sich aus der auf der rechten Seite von (22) befindlichen Formel berechnen lassen, jede vorkommende Abweichung vom M. und G. Gesetze deutlich zu zeigen. Ich habe diese Rechnung für eine Reihe von Temperaturen ausgeführt, indem ich für r und p die von Regnault gegebenen Zahlen angewandt habe¹⁾.

Was zunächst die *latente Wärme* betrifft, so lässt sich nach Regnault²⁾ die Wärmemenge λ , welche eine Gewichtseinheit Wasser bedarf, um sich von 0° bis t° zu erwärmen und dann bei dieser Temperatur zu verdampfen, mit ziemlicher Annäherung durch folgende Formel darstellen:

$$(23) \quad \lambda = 606,5 + 0,305 t.$$

Nun ist aber zufolge der Bedeutung von λ :

$$(23a) \quad \lambda = r + \int_0^t c dt$$

und für die hierin vorkommende Grösse c , welche die spezifische Wärme des Wassers bezeichnet, hat Regnault in einer anderen Arbeit³⁾ folgende Formel gegeben:

$$(23b) \quad c = 1 + 0,00004 \cdot t + 0,0000009 \cdot t^2.$$

Mit Hülfe dieser beiden Gleichungen erhält man aus (23) für die latente Wärme den Ausdruck:

¹⁾ *Mém. de l'Acad. de l'Inst. de France T. XXI.* (1847).

²⁾ A. a. O. *Mém. IX*, auch Pogg. Ann. Bd. 78.

³⁾ A. a. O. *Mém. X*.

$$(24) \quad r = 606,5 - 0,695 \cdot t - 0,00002 \cdot t^2 - 0,0000003 \cdot t^3 \quad 1).$$

Was ferner den Druck betrifft, so hat Regnault²⁾, um aus seinen zahlreichen Beobachtungen die wahrscheinlichsten Werthe zu erhalten, eine graphische Darstellung zu Hülfe genommen, indem er Curven construirt hat, deren Abscissen die Temperatur, und deren Ordinaten den Druck p bedeuten, und welche in verschiedenen Absätzen von -33° bis $+230^\circ$ gehen. Von 100° bis 230° hat er auch noch eine Curve gezeichnet, deren Ordinaten nicht p selbst, sondern die Logarithmen von p bedeuten. Aus dieser Darstellung haben sich folgende Werthe ergeben, welche als das unmittelbarste Resultat seiner Beobachtungen zu betrachten sind, während die anderen in dem Memoire enthaltenen *vollständigeren* Tabellen aus Formeln berechnet sind, deren Wahl und Bestimmung erst auf diesen Werthen beruht.

1) Regnault hat bei dem grössten Theile seiner Versuche nicht sowohl die *latent* werdende Wärme bei der Verdampfung, als vielmehr die beim Niederschlagen des Dampfes *frei* werdende Wärme beobachtet, und es kann daher, nachdem oben gezeigt ist, dass, wenn der Grundsatz über die Aequivalenz von Wärme und Arbeit richtig ist, die Wärmemenge, welche ein Dampfquantum beim Niederschlagen abgibt, nicht immer dieselbe zu sein braucht, wie die, welche es früher bei seiner Bildung verschluckt hat, die Frage entstehen, ob nicht auch bei den Regnault'schen Versuchen solche Unterschiede eingetreten seien, so dass die angegebene Formel für r dadurch unzuverlässig werde. Ich glaube indessen, dass dieses verneint werden kann, indem Regnault es so eingerichtet hat, dass das Niederschlagen des Dampfes unter demselben Drucke geschehen ist, wie seine Entstehung, d. h. nahe unter dem Drucke, welcher der zugleich beobachteten Temperatur als Maximum entsprach, und in diesem Falle musste beim Niederschlagen eben so viel Wärme erzeugt werden, wie bei der Entstehung verbraucht wurde.

[In einer späteren Abhandlung habe ich vorgeschlagen, für die latente Wärme statt der Gleichung (24) die folgende Gleichung anzuwenden:

$$r = 607 - 0,708 \cdot t,$$

welche für r sehr nahe dieselben Werthe giebt, wie die Gleichung (24), und in den Rechnungen bequemer ist. 1864.]

2) A. a. O. *Mém.* VIII.

II.

t in Cent.-Gr. des Luft- thermometers.	p in Millimeter.	t in Cent.-Gr. des Luft- thermometers.	p in Millimeter,	
			nach der Curve der Zahlen.	nach der Curve der Lo- garithmen ¹⁾ .
— 20°	0,91	110°	1073,7	1073,3
— 10	2,08	120	1489,0	1490,7
0	4,60	130	2029,0	2030,5
. 10	9,16	140	2713,0	2711,5
20	17,39	150	3572,0	3578,5
30	31,55	160	4647,0	4651,6
40	54,91	170	5960,0	5956,7
50	91,98	180	7545,0	7537,0
60	148,79	190	9428,0	9425,4
70	233,09	200	11660,0	11679,0
80	354,64	210	14303,0	14325,0
90	525,45	220	17390,0	17390,0
100	760,00	230	20915,0	20927,0 ²⁾

Um nun mit diesen Daten die beabsichtigte Rechnung auszuführen, habe ich zuerst nach der vorstehenden Tabelle die Werthe von $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ für die Temperaturen — 15°, — 5°, 5°, 15° etc. bestimmt, und zwar auf folgende Weise. Da die Grösse $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ mit

¹⁾ Es sind in dieser Columnne statt der durch die Curve unmittelbar gegebenen und von Regnault angeführten *Logarithmen*, die dazu gehörigen *Zahlen* mitgetheilt, um sie besser mit den Werthen der vorhergehenden Columnne vergleichen zu können.

²⁾ [Es wäre bequemer gewesen, diejenigen Werthe der Dampfspannungen anzuwenden, welche Regnault mit Hülfe von empirischen Formeln von Grad zu Grad berechnet und in seiner bekannten grossen Tabelle zusammengestellt hat. Ich fand aber, nachdem ich einen derartigen Versuch gemacht hatte, dass es für die hier beabsichtigte Untersuchung zweckmäßiger sei, auf die oben angeführten Werthe, welche ohne empirische Formel durch unmittelbare Abmessung an den nach den Beobachtungen gezeichneten Curven gefunden sind, zurückzugehen, weil gerade diese Werthe, welche das Ergebnis der Beobachtungen in möglichster Reinheit darstellen, zur Vergleichung mit theoretischen Resultaten besonders geeignet sind. 1864.]

wachsender Temperatur nur langsam abnimmt, habe ich die Abnahme in jedem Intervall von 10 Graden, also von -20° bis -10° von -10° bis 0° etc. als gleichförmig betrachtet, so dass ich den z. B. für 25° geltenden Werth als das Mittel aus allen zwischen 20° und 30° vorkommenden Werthen ansehen konnte.

Dann konnte ich mich, da $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = \frac{d(\log p)}{dt}$ ist, folgender Formel bedienen:

$$\left(\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}\right)_{25^\circ} = \frac{\log p_{30^\circ} - \log p_{20^\circ}}{10}$$

oder auch:

$$(25) \quad \left(\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}\right)_{25^\circ} = \frac{\text{Log } p_{30^\circ} - \text{Log } p_{20^\circ}}{10 \cdot M}$$

worin Log das Zeichen der Briggs'schen Logarithmen und M der Modulus dieses Systems ist. Mit Hülfe dieser Werthe von $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ und der durch Gleichung (24) gegebenen Werthe von r , so wie endlich des Werthes 273 von a sind die Werthe, welche die Formel auf der rechten Seite von (22) und somit auch der Ausdruck $Ap(s - \sigma) \frac{a}{a + t}$ für die Temperaturen -15° , -5° , 5° etc. annimmt, berechnet und finden sich in der zweiten Columnne der nachstehenden Tabelle angeführt. Bei den Temperaturen über 100° sind die beiden oben für p mitgetheilten Zahlenreihen einzeln benutzt, und die dadurch gefundenen doppelten Resultate neben einander gestellt. Die Bedeutung der dritten und vierten Columnne wird gleich weiter unten noch näher bezeichnet werden.

III.

1. t in Cent.-Gr. des Luft- thermometers.	$Ap(s - \sigma) \frac{a}{a + t}$		4.	
	2. nach den Beobach- tungswerthen.	3. nach der Gleich- ung (27).	Differenzen.	
— 15°	30,61	30,61	0,00	
— 5	29,21	30,54	+ 1,33	
5	30,93	30,46	— 0,47	
15	30,60	30,38	— 0,22	
25	30,40	30,30	— 0,10	
35	30,23	30,20	— 0,03	
45	30,10	30,10	0,00	
55	29,98	30,00	+ 0,02	
65	29,88	29,88	0,00	
75	29,76	29,76	0,00	
85	29,65	29,63	— 0,02	
95	29,49	29,48	— 0,01	
105	29,47	29,50	— 0,14	— 0,17
115	29,16	29,02	+ 0,01	+ 0,15
125	28,89	28,93	+ 0,10	+ 0,06
135	28,88	29,01	— 0,08	— 0,21
145	28,65	28,40	— 0,05	+ 0,20
155	28,16	28,25	+ 0,22	+ 0,13
165	28,02	28,19	+ 0,12	— 0,05
175	27,84	27,90	+ 0,05	— 0,01
185	27,76	27,67	— 0,14	— 0,05
195	27,45	27,20	— 0,12	+ 0,13
205	26,89	26,94	+ 0,13	+ 0,08
215	26,56	26,79	+ 0,12	— 0,11
225	26,64	26,50	— 0,32	— 0,18

Man sieht in dieser Tabelle sogleich, dass $Ap(s - \sigma) \frac{a}{a + t}$ nicht, wie es sein müsste, wenn das M. und G. Gesetz gültig wäre, constant ist, sondern mit der Temperatur entschieden abnimmt. Zwischen 35° und 95° zeigt sich diese Abnahme sehr gleichförmig. Vor 35°, besonders in der Nähe von 0°, finden bedeutende Unregelmässigkeiten statt, die sich aber einfach daraus erklären

lassen, dass hier der Druck p und sein Differentialquotient $\frac{dp}{dt}$ sehr klein sind, und daher geringe Ungenauigkeiten, die ganz in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen, doch *verhältnissmässig* bedeutend werden können. Dazu kommt noch, dass die Curve, durch welche, wie oben erwähnt, die einzelnen Werthe von p bestimmt wurden, nicht in einem Zuge von -33° bis 100° gezeichnet, sondern der Raumersparniss wegen bei 0° gebrochen ist, so dass sich bei dieser Temperatur der Gang der Curve nicht so zuverlässig bestimmen liess, als innerhalb der einzelnen Stücke unter 0° und über 0° . Nach der Art, wie die Abweichungen in der vorstehenden Tabelle sich zeigen, scheint es, als ob der bei 0° angenommene Werth von p , nämlich 4^{mm} , 60 etwas zu gross sei, denn dadurch mussten die Werthe von $Ap(s-\sigma)\frac{a}{a+t}$ für die Temperaturen zunächst unter 0° zu klein und für die über 0° zu gross werden ¹⁾. — Ueber 100° hinaus nehmen die Werthe

¹⁾ [Es ist nämlich zu bedenken, dass die Werthe von $Ap(s-\sigma)\frac{a}{a+t}$ nach der in Gleichung (22) gegebenen Formel $\frac{ar}{(a+t)^2 \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}}$ berechnet

sind. Wenn nun der für 0° angenommene Werth von p und demgemäss auch der Werth von $\log p$ zu gross ist, so ist anzunehmen, dass die Werthe des Differentialcoefficienten von $\log p$, also der Grösse $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$, unmittelbar unter 0° zu gross, und unmittelbar über 0° zu klein ausfallen, wodurch dann die Werthe der obigen Formel, welche $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ im Nenner enthält, in umgekehrter Weise unrichtig werden müssen. In Bezug auf die Temperaturen unter 0° ist auch noch ein anderer Umstand zur Sprache zu bringen. Ich habe bei meinen Rechnungen die von Regnault für die Dampfspannung p gegebenen Beobachtungswerthe auch bei den Temperaturen unter 0° auf den Fall bezogen, wo der Dampf mit flüssigem Wasser in Berührung ist, was möglich ist, da das Wasser unter geeigneten Umständen bis tief unter 0° flüssig bleiben kann. Demgemäss habe ich unter der im Zähler der Formel vorkommenden Grösse r bei allen Temperaturen die Wärmemenge verstanden, welche bei der Verdampfung von flüssigem Wasser verbraucht wird. Nimmt man dagegen an, dass jene für p gegebenen Beobachtungswerthe bei den Temperaturen unter 0° auf den Fall zu beziehen sind, wo der Dampf mit Eis in Berührung ist, so muss man bei diesen Temperaturen unter r die Wärmemenge verstehen, welche bei der Verdampfung von Eis verbraucht wird. Für die Temperatur 0° selbst

dieses Ausdrucks ebenfalls nicht so regelmässig ab, wie zwischen 35° und 95° , doch zeigen sie wenigstens im *Allgemeinen* einen entsprechenden Gang, und besonders, wenn man eine graphische Darstellung ausführt, findet man, dass die Curve, welche innerhalb jenes Intervalls fast genau die Punkte verbindet, welche durch die in der Tabelle enthaltenen Zahlen bestimmt werden, sich auch darüber hinaus bis 230° ganz natürlich so fortsetzen lässt, dass diese Punkte gleichmässig auf beiden Seiten vertheilt liegen.

Der Gang dieser Curve kann in der ganzen Ausdehnung der Tabelle ziemlich genau durch eine Gleichung von der Form

$$(26) \quad Ap(s - \sigma) \frac{a}{a + t} = m - ne^{kt}$$

ausgedrückt werden, worin e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet, und m , n und k Constante sind. Wenn die letzteren aus den Werthen, welche die Curve für 45° , 125° und 205° giebt, bestimmt werden, so kommt:

$$(26a) \quad m = 31,549; \quad n = 1,0486; \quad k = 0,007138,$$

erhält man diese letztere Wärmemenge, wenn man zu der bei der Verdampfung von flüssigem Wasser verbrauchten Wärme einfach die latente Schmelzwärme hinzuaddirt, also $606,5 + 79 = 685,5$. Für Temperaturen unter 0° ist dieses Verfahren zwar nicht ganz streng richtig, indessen muss es, wenn bei seiner Ausführung auch die Verschiedenheiten, welche in der latenten Schmelzwärme bei verschiedenen Temperaturen vorkommen, mit berücksichtigt werden, sehr nahe richtig sein. Wenn man auf diese Weise den für -5° geltenden Werth von $Ap(s - \sigma) \frac{a}{a + t}$ nach der obigen Formel berechnet, so erhält man statt der aus der früheren Rechnung gefundenen Zahl 29,21 die Zahl 32,93. Vergleicht man diese Zahl 32,93 mit der Reihe von Zahlen, welche sich auf die über 0° liegenden Temperaturen 5° , 15° etc. beziehen, so findet man, dass sie vom Gange derselben in entgegengesetztem Sinne und zwar noch etwas stärker abweicht, als die früher berechnete Zahl 29,21. Es finden also sowohl bei der einen als auch bei der anderen Auffassung der Regnault'schen Beobachtungswerthe Unregelmässigkeiten im Gange der Zahlen statt. Das Eintreten solcher Unregelmässigkeiten bei tiefen Temperaturen erklärt sich, wie schon gesagt, daraus, dass bei den tiefen Temperaturen die Dampfspannungen so klein sind, dass Beobachtungsfehler, die, absolut genommen, sehr unbedeutend sind, doch relativ bedeutend werden können, und es ist daher auf die den tiefen Temperaturen entsprechenden Zahlen der obigen Tabelle ein geringeres Gewicht zu legen, als auf die den mittleren und höheren Temperaturen entsprechenden Zahlen. 1864.]

und wenn man zur Bequemlichkeit noch Briggs'sche Logarithmen einführt, so erhält man:

$$(27) \quad \text{Log} \left[31,549 - Ap(s - \sigma) \frac{a}{a+t} \right] = 0,0206 + 0,003100t.$$

Nach dieser Gleichung sind die in der dritten Columne enthaltenen Zahlen berechnet, und in der vierten sind die Differenzen hinzugefügt, welche diese Zahlen mit den in der zweiten befindlichen bilden.

Aus dem Vorstehenden lässt sich nun leicht eine Formel ableiten, aus welcher man noch bestimmter erkennen kann, in welcher Weise das Verhalten des Dampfes vom M. und G. Gesetze abweicht. Unter Annahme dieses Gesetzes würde man, wenn ps_0 den bei 0° geltenden Werth von ps bedeutet, nach (20) setzen müssen:

$$\frac{ps}{ps_0} = \frac{a+t}{a},$$

und würde also für den Differentialquotienten $\frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0} \right)$ eine constante Grösse, nämlich den bekannten Ausdehnungscoefficienten $\frac{1}{a} = 0,003665$ erhalten. Statt dessen ergibt sich aus (26), wenn man darin für $s - \sigma$ einfach s setzt, die Gleichung:

$$(28) \quad \frac{ps}{ps_0} = \frac{m-n \cdot e^{kt}}{m-n} \cdot \frac{a+t}{a}$$

und daraus folgt:

$$(29) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0} \right) = \frac{1}{a} \cdot \frac{m-n[1+k(a+t)]e^{kt}}{m-n}.$$

Der Differentialquotient ist also nicht eine Constante, sondern eine mit wachsender Temperatur abnehmende Function, welche, nachdem man für m , n und k die in (26a) mitgetheilten Zahlen eingesetzt hat, unter anderen folgende Werthe annimmt:

IV.

$t.$	$\frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0} \right).$	$t.$	$\frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0} \right).$	$t.$	$\frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0} \right).$
0°	0,00342	70°	0,00307	140°	0,00244
10	0,00338	80	0,00300	150	0,00231
20	0,00334	90	0,00293	160	0,00217
30	0,00329	100	0,00285	170	0,00203
40	0,00325	110	0,00276	180	0,00187
50	0,00319	120	0,00266	190	0,00168
60	0,00314	130	0,00256	200	0,00149

Man sieht hieraus, dass die Abweichungen vom M. und G. Gesetze bei niedrigen Temperaturen nur gering sind, bei höheren aber, z. B. bei 100° und darüber hinaus, nicht mehr vernachlässigt werden dürfen.

Es kann vielleicht auf den ersten Blick auffallend erscheinen, dass die gefundenen Werthe von $\frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0} \right)$ kleiner sind, als 0,003665, während man doch weiss, dass unter den Gasen, bei denjenigen, die vorzugsweise vom M. und G. Gesetze abweichen, wie die Kohlensäure und die schwefelige Säure, der Ausdehnungscoefficient nicht *kleiner*, sondern *grösser* ist, als jene Zahl. Man darf jedoch den vorher berechneten Differentialquotienten nicht ganz gleichstellen mit dem Ausdehnungscoefficienten im *wörtlichen* Sinne, welcher sich auf die Vermehrung des Volumens bei *constantem Drucke* bezieht, auch nicht mit der Zahl, welche man erhält, wenn man bei der Erwärmung das *Volumen constant* lässt, und dann die Zunahme der Expansivkraft beobachtet, sondern es handelt sich hier um einen dritten besonderen Fall des allgemeinen Differentialquotienten $\frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0} \right)$, nämlich um den, wo zugleich mit der Erwärmung der Druck in so starkem Verhältnisse wächst, wie es beim Wasserdampfe geschieht, wenn dieser im Maximum seiner Dichte bleibt; und diesen Fall müssen wir auch bei der Kohlensäure betrachten, wenn wir eine Vergleichung anstellen wollen.

Der Wasserdampf hat bei etwa 108° eine Spannkraft von 1^m und bei 129 $\frac{1}{2}$ ° eine solche von 2^m. Wir wollen daher untersuchen,

wie sich die Kohlensäure verhält, wenn sie sich auch um $21\frac{1}{2}^{\circ}$ erwärmt, und dabei der Druck von 1^m bis 2^m vermehrt wird. Nach Regnault¹⁾ ist der Ausdehnungscoefficient der Kohlensäure bei constantem Drucke, wenn dieser 760^{mm} beträgt, $0,003710$, und wenn er 2520^{mm} beträgt, $0,003846$. Für einen Druck von 1500^{mm} , (dem Mittel zwischen 1^m und 2^m), erhält man daraus, wenn man die Zunahme des Ausdehnungscoefficienten als proportional der Druckzunahme betrachtet, den Werth $0,003767$. Würde also die Kohlensäure unter diesem mittleren Drucke von 0° bis $21\frac{1}{2}^{\circ}$ erwärmt, so würde dabei die Grösse $\frac{pv}{pv_0}$ von 1 zu $1 + 0,003767 \times 21,5 = 1,08099$ anwachsen. — Ferner ist aus anderen Versuchen von Regnault²⁾ bekannt, dass, wenn Kohlensäure, welche sich bei einer Temperatur von nahe 0° unter dem Drucke von 1^m befunden hat, mit einem Drucke von 1^m , 98292 belastet wird, dabei die Grösse pv im Verhältnisse von $1 : 0,99146$ abnimmt, woraus sich bei einer Druckvermehrung von 1^m zu 2^m eine Abnahme im Verhältnisse von $1 : 0,99131$ ergibt. — Wenn nun beides gleichzeitig stattfindet, die Temperaturerhöhung von 0° bis $21\frac{1}{2}^{\circ}$ und die Druckzunahme von 1^m zu 2^m , so muss dabei die Grösse $\frac{pv}{pv_0}$ sehr nahe von 1 zu $1,08099 \times 0,99131 = 1,071596$ anwachsen, und daraus erhält man als mittleren Werth des Differentialquotienten $\frac{d}{dt} \left(\frac{pv}{pv_0} \right)$:

$$\frac{0,071596}{21,5} = 0,00333.$$

Man sieht also, dass man für den Fall, auf den es hier ankommt, schon bei der Kohlensäure einen Werth erhält, der kleiner als $0,003665$ ist, und es kann daher jenes Resultat beim Dampfe *im Maximum seiner Dichte* um so weniger befremden.

Wollte man dagegen den eigentlichen Ausdehnungscoefficienten des Dampfes bestimmen, also die Zahl, welche angiebt, um wie viel ein Dampfquantum sich ausdehnt, wenn es bei einer bestimmten Temperatur im Maximum seiner Dichte genommen, und dann getrennt von Wasser, unter constantem Drucke erwärmt

1) *Mém. de l'Acad. T. XXI, Mém. I.*

2) *A. a. O. Mém. VI.*

wird, so würde man gewiss einen Werth erhalten, der *grösser* und vielleicht *beträchtlich* grösser wäre, als 0,003665. —

Aus der Gleichung (26) ergeben sich leicht die *relativen* Volumina einer Gewichtseinheit Dampf im Maximum seiner Dichte für die verschiedenen Temperaturen, bezogen auf das Volumen bei einer bestimmten Temperatur. Um auch die *absoluten* Volumina aus ihr mit hinlänglicher Genauigkeit berechnen zu können, müsste der Werth der Constanten *A* mit mehr Sicherheit bekannt sein, als es bisjetzt der Fall ist ¹⁾.

Es fragt sich nun, ob sich vielleicht anderweitig ein einzelnes Volumen mit Zuverlässigkeit angeben lässt, um dadurch auch für die übrigen aus den relativen Werthen auf die absoluten schliessen zu können. Man hat freilich über das specifische Gewicht des Wasserdampfes schon mancherlei Versuche angestellt, doch glaube ich, dass für den besonderen Fall, um den es sich hier handelt, wo der Dampf sich im Maximum der Dichte befindet, die Resultate noch nicht entscheidend sind. Die Zahlen, welche man gewöhnlich anführt, besonders die von Gay-Lussac gefundene 0,6235, stimmen ziemlich gut mit dem theoretischen Werthe überein, welchen man erhält, wenn man annimmt, dass 2 Maass Wasserstoff und 1 Maass Sauerstoff bei ihrer Verbindung 2 Maass Wasserdampf geben, also mit dem Werthe

$$\frac{2 \times 0,06926 + 1,10563}{2} = 0,622.$$

Jene Zahlen beruhen aber auf Beobachtungen, welche nicht bei den Temperaturen angestellt wurden, bei denen der stattfindende Druck dem Maximum der Expansivkraft gleich war, sondern bei höheren Temperaturen. In diesem Zustande mochte der Dampf dem M. und G. Gesetze schon beinahe folgen, und man kann sich

¹⁾ [Zu der Zeit, als ich dieses schrieb, hatte Joule noch nicht angegeben, welchen Werth er als das wahrscheinlichste Resultat aller seiner Versuche über das mechanische Aequivalent der Wärme betrachtet. Die aus seinen verschiedenen Beobachtungsmethoden hervorgegangenen Werthe, von denen einige am Schlusse dieser Abhandlung angeführt werden, stimmen zwar, in Anbetracht der Schwierigkeit der Versuche, gut genug unter einander überein, um über die Richtigkeit des Satzes von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit keinen Zweifel zu lassen, aber doch nicht so gut, dass ich aus ihnen einen Werth hätte entnehmen können, der sich mit hinlänglicher Sicherheit zur Berechnung der Dampfvolumina hätte benutzen lassen. 1864.]

daraus die Uebereinstimmung mit dem theoretischen Werthe erklären. Von hier aus aber bis zu dem Zustande des Maximums der Dichte unter Anwendung desselben Gesetzes zurückschliessen zu wollen, würde unseren früheren Resultaten widersprechen, indem die Tabelle IV. bei den Temperaturen, auf welche sich diese Bestimmungen beziehen, schon zu bedeutende Abweichungen von dem Gesetze zeigt. In der That haben auch solche Versuche, bei denen der Dampf wirklich im Maximum der Dichte beobachtet wurde, meistens grössere Zahlen gegeben, und Regnault hat sich davon überzeugt¹⁾, dass man selbst bei einer Temperatur von wenig über 30° für den Fall, wo der Dampf sich im *leeren Raume* entwickelt, erst dann eine genügende Uebereinstimmung mit dem theoretischen Werthe findet, wenn die Spannkraft des Dampfes nur noch 0,8 von derjenigen beträgt, die der gleichzeitig stattfindenden Temperatur als Maximum entspricht. Bei verhältnissmässig grösserer Spannung werden die Zahlen zu gross. Eine definitive Entscheidung kann indessen diese Erfahrung noch nicht geben, da es, wie Regnault anführt, zweifelhaft ist, ob die Abweichung wirklich von einem zu grossen specifischen Gewichte des entwickelten Dampfes, oder von einer an den Wänden des Glasballons condensirt gebliebenen Quantität Wasser herrührte. Andere Versuche, welche so angestellt wurden, dass der Dampf sich nicht im leeren Raume entwickelte, sondern einen Luftstrom bis zur Sättigung schwängerte, gaben Resultate, die von jener Unregelmässigkeit ziemlich frei waren²⁾, doch erlauben diese wieder, so wichtig sie in anderer Beziehung sind, keinen sicheren Schluss auf das Verhalten des Dampfes im leeren Raume.

Bei dieser Unsicherheit kann vielleicht die folgende Betrachtung dazu dienen, die Lücke einigermaassen auszufüllen. Die Tabelle IV. zeigt, dass der Dampf im Maximum der Dichte sich dem M. und G. Gesetze um so mehr zuwendet, je niedriger die Temperatur ist, und daraus muss man schliessen, dass auch das specifische Gewicht für niedere Temperaturen dem theoretischen Werthe näher kommt, als für höhere. Wenn man also z. B. für 0° jenen Werth 0,622 als richtig annimmt, und dann die entsprechenden Werthe von d für höhere Temperaturen mittelst der folgenden aus (26) abgeleiteten Gleichung

¹⁾ *Ann. de chim. et de phys.* III, Sér. T. XV, p. 148.

²⁾ A. a. O. S. 158 ff.

$$(30) \quad d = 0,622 \cdot \frac{m-n}{m-ne^{kt}} \quad ^1)$$

berechnet, so erhält man schon viel wahrscheinlichere Zahlen, als wenn man 0,622 für alle Temperaturen beibehalten wollte. Die folgende Tabelle giebt einige derselben.

V.

<i>t.</i>	0°.	50°.	100°.	150°.	200°.
<i>d.</i>	0,622	0,631	0,645	0,666	0,698

Streng genommen müsste man noch weiter gehen. In der Tabelle III. sieht man, dass die Werthe von $A p (s - \sigma) \frac{a}{a+t}$ sich

¹⁾ [Die Grösse *d* bedeutet die Dichtigkeit des Dampfes, verglichen mit atmosphärischer Luft von derselben Temperatur und unter demselben Drucke. Stelle nun *s*, wie bisher, das Volumen einer Gewichtseinheit des Dampfes, und *v* das Volumen einer Gewichtseinheit Luft von derselben Temperatur und unter demselben Drucke dar, so kann man setzen:

$$d = \frac{v}{s}.$$

Nun ist nach dem M. und G. Gesetze, wenn p_0 und v_0 sich auf die Temperatur 0° beziehen:

$$v = \frac{p_0 v_0}{p} \cdot \frac{a+t}{a}.$$

Ferner ist nach Gleichung (26), wenn man darin σ vernachlässigt:

$$s = \frac{1}{Ap} \cdot \frac{a+t}{a} (m - ne^{kt}).$$

Diese Werthe von *v* und *s* in den obigen Bruch eingesetzt, giebt:

$$d = \frac{A p_0 v_0}{m - ne^{kt}}.$$

Bezeichnet man den für 0° geltenden Werth von *d* mit d_0 , so kommt:

$$d_0 = \frac{A p_0 v_0}{m - n},$$

und wenn man mittelst dieser Gleichung das Product $A p_0 v_0$ aus der vorigen eliminirt, so geht dieselbe über in:

$$d = d_0 \frac{m-n}{m-ne^{kt}}.$$

Hierin braucht man nur noch für d_0 den Werth 0,622 zu setzen, um zur Gleichung (30) zu gelangen. 1864.]

mit abnehmender Temperatur einem Gränzwerthe nähern, der bei den niedrigsten Temperaturen der Tabelle noch nicht erreicht ist, und für diesen Gränzwertth darf man eigentlich erst die Gültigkeit des M. und G. Gesetzes zugestehen, und das specifische Gewicht zu 0,622 annehmen. Es fragt sich nun, welches dieser Gränzwertth ist. Könnte man die Formel (26) auch für die Temperaturen unter -15° als zuverlässig betrachten, so brauchte man nur den Werth zu nehmen, welchem sie sich asymptotisch nähert, $m = 31,549$, und man könnte daher an die Stelle von (30) die Gleichung

$$(31) \quad d = 0,622 \cdot \frac{m}{m - ne^{kt}}$$

setzen. Daraus würde für 0° schon ein specifisches Gewicht von 0,643 anstatt 0,622 folgen, und in demselben Verhältnisse müsste man auch die übrigen Zahlen der vorigen Tabelle vergrössern. Zu einer so ausgedehnten Anwendung der Formel (26) sind wir jedoch nicht berechtigt, da sie nur empirisch aus den in der Tabelle III. enthaltenen Werthen abgeleitet ist, und unter diesen schon die zu den niedrigsten Temperaturen gehörigen ziemlich unsicher sind. Wir müssen daher vorläufig den Gränzwertth von

$$A(s - \sigma) \frac{a}{a + t}$$

als unbekannt betrachten, und uns mit einer Annäherung der Art begnügen, wie sie die Zahlen der vorigen Tabelle gewähren, können aber wenigstens den Schluss ziehen, dass diese Zahlen eher noch etwas zu klein als zu gross sind ¹⁾.

Wenn man die Gleichung (Va.) mit der aus dem ersten Grundsatz abgeleiteten (III.) in Verbindung setzt, so lässt sich daraus

$$A(s - \sigma) \frac{dp}{dt}$$

$$(32) \quad \frac{dr}{dt} + c - h = \frac{r}{a + t}.$$

Mittelst dieser Gleichung kann man die Grösse h , von welcher schon oben gesagt wurde, dass sie negativ sei, näher bestimmen. Setzt man nämlich für c und r die in (23 b.) und (24) angeführten Ausdrücke, und für a die Zahl 273, so erhält man:

¹⁾ [Eine Vergleichung der hier auseinandergesetzten theoretischen Bestimmung der Dampfdichtigkeit mit neueren Beobachtungsergebnissen ist in *Zusatz C.* mitgetheilt.]

$$(33) \quad h = 0,305 - \frac{606,5 - 0,695t - 0,00002t^2 - 0,0000003t^3}{273 + t} \quad 1)$$

und hieraus ergeben sich für h unter anderen folgende Werthe:

VI.

$t.$	0°.	50°.	100°.	150°.	200°.
$h.$	-1,916	-1,465	-1,133	-0,879	-0,676

In ähnlicher Weise, wie wir es bisher auf den Wasserdampf gethan haben, könnten wir nun die Gleichung (Va.) auch auf die Dämpfe anderer Flüssigkeiten anwenden, und dann die bei den verschiedenen Flüssigkeiten erhaltenen Resultate wieder untereinander vergleichen, wie es mit den in Tabelle I. enthaltenen von Clapeyron berechneten Zahlen geschehen ist. Wir wollen indessen auf diese Anwendungen hier nicht weiter eingehen ²⁾.

¹⁾ [Wendet man für r die in der Anmerkung zu Gleichung (24) angeführte vereinfachte Formel an, nämlich:

$$r = 607 - 0,708 \cdot t,$$

und behält für die Summe $\frac{dr}{dt} + c$ den von Regnault gegebenen Werth 0,305 bei, so nimmt die Gleichung für h folgende einfachere Gestalt an:

$$h = 0,305 - \frac{607 - 0,708 \cdot t}{273 + t},$$

welche Gleichung sich auch in die noch bequemere Form

$$h = 1,013 - \frac{800,3}{273 + t}$$

bringen lässt. 1864.]

²⁾ [Der Schluss, dass die Grösse h negativ sei, ist auch von Rankine in einer fast gleichzeitig mit der meinigen erschienenen Abhandlung (*Trans. of the Roy. Soc. of Edinb.* Vol. XX.) gezogen, in welcher diese Grösse mit K , bezeichnet ist. Die oben stehende Gleichung (32), welche zur genauen numerischen Berechnung von h dient, ist aber von Rankine dort nicht entwickelt, weil ihm der dazu nöthige zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie fehlte. Die von ihm zur Bestimmung dieser Grösse aufgestellte Gleichung, welche in seiner Abhandlung unter (30) angeführt ist, würde mit der von mir aus dem ersten Hauptsatze abgeleiteten Gleichung (III.) übereinstimmen, wenn nicht dadurch eine Verschiedenheit entstanden wäre, dass Rankine das M. und G. Gesetz für gesättigte Dämpfe als richtig vorausgesetzt hat, was ich nicht gethan habe. 1864.]

³⁾ [Die zu solchen Anwendungen nöthigen Beobachtungsdata waren damals noch zu mangelhaft und unsicher, um ein weiteres Verfolgen des

Es muss nun noch versucht werden, den numerischen Werth der Constanten A oder, was gebräuchlicher ist, des Bruches $\frac{1}{A}$, also des *Arbeitäquivalentes für die Einheit der Wärme*¹⁾ wenigstens annähernd zu bestimmen.

Dazu können wir uns zunächst der für die *permanenten Gase* entwickelten Gleichung (10 a.) bedienen, was mit dem Verfahren zusammenfällt, welches Mayer und Holtzmann angewandt haben. Jene Gleichung hiess:

$$c' = c + AR,$$

und wenn man darin für c den gleichbedeutenden Ausdruck $\frac{c'}{k}$ setzt, so kommt:

$$(34) \quad \frac{1}{A} = \frac{k \cdot R}{(k - 1) \cdot c'}$$

Für c' nimmt man bei der atmosphärischen Luft gewöhnlich nach de Laroche und Bérard die Zahl 0,267 und für k nach Dulong 1,421 an. Ausserdem weiss man zur Bestimmung von $R = \frac{p_0 v_0}{a + t_0}$, dass der Druck von einer Atmosphäre (760^{mm}) auf ein Quadratmeter 10333 Kil. beträgt, und das Volumen von 1 Kil. atmosphärischer Luft unter eben jenem Drucke und bei der Temperatur des Gefrierpunktes = 0,7733 Cubikmeter ist. Daraus folgt:

$$R = \frac{10333 \cdot 0,7733}{273} = 29,26$$

und somit:

$$\frac{1}{A} = \frac{1,421 \cdot 29,26}{0,421 \cdot 0,267} = 370,$$

d. h. durch den Verbrauch einer Wärmeeinheit, (der Wärmemenge, welche 1 Kil. Wasser von 0° bis 1° erwärmt), können 370 Kil. auf die Höhe von 1^m gehoben werden. Dieser Werth verdient aber wegen der Unsicherheit der Zahlen 0,267 und 1,421 nur we-

Gegenstandes zweckmässig erscheinen zu lassen. Nachdem aber Regnault die zweite Reihe seiner höchst werthvollen Untersuchungen veröffentlicht hat (*Relation des expériences, t. II*), durch welche für eine beträchtliche Anzahl von Flüssigkeiten die Dampfspannungen, die Verdampfungswärme und die spezifische Wärme in ähnlicher Weise festgestellt sind, wie es in der ersten Reihe für das Wasser geschehen war, ist es leicht, die im Obigen für Wasserdampf ausgeführten Rechnungen auch für die Dämpfe dieser anderen Flüssigkeiten auszuführen. 1864.]

¹⁾ [Welches man jetzt kürzer *das mechanische Aequivalent der Wärme* zu nennen pflegt. 1864.]

nig Zutrauen. Holtzmann giebt als die Gränzen, zwischen denen er zweifelhaft ist, 343 und 429 an ¹⁾.

Ferner können wir uns der für *die Dämpfe* entwickelten Gleichung (Va.) bedienen. Wenn wir diese auf den *Wasserdampf* anwenden wollen, so können wir die schon im Vorigen ausgeführten Bestimmungen benutzen, deren Resultat in der Gleichung (26) ausgesprochen ist. Wählt man in dieser Gleichung z. B. die Temperatur 100°, und setzt für *p* den entsprechenden Druck von 1 Atm. = 10333 Kil., so kommt:

$$(35) \quad \frac{1}{A} = 257 \cdot (s - \sigma)^2.$$

Nimmt man nun mit Gay-Lussac das specifische Gewicht des Wasserdampfes zu 0,6235 an, so erhält man $s = 1,696$ und somit:

$$\frac{1}{A} = 437,$$

und ähnliche Werthe geben auch die in der Tabelle I. enthaltenen Zahlen, welche Clapeyron und Thomson aus der Gleichung (V.) für *C* berechnet haben. Betrachtet man diese näm-

¹⁾ [Was im Texte über die Unsicherheit der in dieser Rechnung angewandten Beobachtungsdata gesagt ist, hat sich in neuerer Zeit dadurch bestätigt, dass Regnault für die specifische Wärme der atmosphärischen Luft, statt der Zahl 0,267, welche früher als die zuverlässigste galt, die Zahl 0,2375 gefunden hat. Wendet man diese letztere in der obigen Rechnung an, so erhält man für das mechanische Aequivalent der Wärme statt 370 den Werth 416. Setzt man ausserdem noch für das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen statt der Zahl 1,421 die Zahl 1,410, welche vielleicht der Wahrheit näher kommt, so erhält man als Resultat der Rechnung 424. Uebrigens will ich gelegentlich bemerken, dass die im Texte stehende Zahl 29,26 in 29,27 unzuändern ist, was aber auf das nur auf drei Ziffern berechnete Resultat keinen Einfluss hat. 1864.]

²⁾ [Es versteht sich von selbst, dass man eben diese Gleichung auch leicht direct aus der Gleichung (Va.) ableiten kann. Diese giebt zunächst:

$$\frac{1}{A} = \frac{(a + t) \frac{dp}{dt}}{r} (s - \sigma).$$

Der hierin vorkommende Differentialcoefficient $\frac{dp}{dt}$ hat nach Regnault bei 100°, in Millimetern Quecksilber ausgedrückt, den Werth 27,200, und wenn man diese Zahl auf das hier anzuwendende Druckmaass, nämlich Kilogramme auf ein Quadratmeter, reducirt, so kommt 369,8. Setzt man ferner für $a + t$ und r die der Temperatur 100° entsprechenden Werthe 373 und 536,5, so erhält man die Gleichung (35). 1864.]

lich als die den nebenstehenden Temperaturen entsprechenden Werthe von $A(a + t)$, so erhält man für $\frac{1}{A}$ lauter Grössen, die zwischen 416 und 462 liegen.

Es ist indessen schon oben erwähnt, dass das von Gay-Lussac angegebene specifische Gewicht des Wasserdampfes für den Fall, wo der Dampf sich im Maximum der Dichte befindet, wahrscheinlich etwas zu klein ist, und dasselbe lässt sich auch von den meisten specifischen Gewichten sagen, welche gewöhnlich für die anderen Dämpfe angeführt werden, und man muss daher die daraus berechneten Werthe von $\frac{1}{A}$ meistens für etwas zu gross halten. Nimmt man für Wasserdampf die in der Tabelle V. gegebene Zahl 0,645, aus welcher $s = 1,638$ folgt, so erhält man:

$$\frac{1}{A} = 421,$$

welcher Werth vielleicht auch noch etwas, aber wahrscheinlich nicht mehr viel zu gross ist. Wir können somit, da dieses Resultat vor dem aus der atmosphärischen Luft erhaltenen den Vorzug verdient, schliessen, dass das Arbeitäquivalent für die Wärmeinheit die Erhebung von etwas über 400 Kil. auf die Höhe von 1^m sei.

Mit diesem theoretischen Resultate kann man nun diejenigen vergleichen, welche Joule auf sehr verschiedene Weisen durch directe Beobachtungen gefunden hat. Dieser erhielt nämlich aus der durch Magnetolectricität erzeugten Wärme:

$$\frac{1}{A} = 460 \text{ } ^1),$$

aus der Wärmemenge, welche atmosphärische Luft bei ihrer Ausdehnung verschluckt:

$$\frac{1}{A} = 438 \text{ } ^2),$$

und als Mittel aus sehr vielen Versuchen, bei welchen die durch Reibung von Wasser, von Quecksilber und von Gusseisen erregte Wärme beobachtet wurde:

¹⁾ *Phil. Mag.* XXIII, p. 441. Die in englischen Maassen gegebene Zahl ist auf französische Maasse reducirt.

²⁾ *A. a. O.* XXVI, p. 381.

$$\frac{1}{A} = 425 \text{ } ^1).$$

Die Uebereinstimmung dieser drei Zahlen unter einander trotz der Schwierigkeit der Versuche lässt wohl keinen Zweifel mehr an der Richtigkeit des Grundsatzes über die Aequivalenz von Wärme und Arbeit, und die Uebereinstimmung derselben mit der Zahl 421 bestätigt in gleicher Weise die Richtigkeit des Carnot'schen Grundsatzes, in der Form, welche er durch die Verbindung mit dem ersteren Grundsätze angenommen hat.

¹⁾ A. a. O. XXXV, p. 534.

ZUSÄTZE ZU ABHANDLUNG I. (1864.)

Z u s a t z A. Seite 31.

Vervollständigte Ableitung des in Gleichung (3) gegebenen Ausdruckes für die verbrauchte Wärme.

Bei der im Texte stehenden Entwicklung des in Gleichung (3) gegebenen Ausdruckes für die verbrauchte Wärme sind einige Grössen unberücksichtigt gelassen, welche auf das Resultat keinen Einfluss haben, und welche man auch sonst in ähnlichen Fällen zur Vereinfachung der Rechnung fortzulassen pflegt. Dieser Umstand hat aber den Nachtheil, dass dadurch möglicherweise bei dem Leser Zweifel über die Genauigkeit des Resultates entstehen können. Ich halte es daher für zweckmässig, die Ableitung der Gleichung (3) hier noch einmal etwas vollständiger auszuführen.

Dabei ist noch zu bemerken, dass die hier folgende Entwicklung, ebenso wie die im Texte stehende, nicht blos für ein Gas gilt, sondern auch für jeden anderen Körper, dessen Zustand durch seine Temperatur und sein Volumen bestimmt ist, und dessen Volumenänderungen in der Weise geschehen, dass dabei Kraft und Gegenkraft immer so wenig von einander verschieden sind, dass sie in der Rechnung als gleich betrachtet werden können. Als äussere Kraft, welche bei den Volumenänderungen von Einfluss ist, nehmen wir nur eine auf die Oberfläche wirkende, überall gleiche und normal gegen die Oberfläche gerichtete Kraft an, welche wir allgemein als *Druck* bezeichnen können, indem ein etwa stattfindender Zug als negativer Druck gelten kann.

Betrachten wir nun die Wärmemenge dQ , welche der Körper aufnehmen muss, während seine Temperatur um dt und sein Volumen um dv wächst, so pflegt man für ein solches Differential, welches von den Differentialen zweier unabhängiger Veränderlicher abhängt, die Gleichung:

$$(a) \quad dQ = \left(\frac{dQ}{dt}\right) dt + \left(\frac{dQ}{dv}\right) dv$$

anzuwenden, welche, wenn man für die partiellen Differentialcoefficienten folgende einfachere Zeichen einführt:

$$(b) \quad \left(\frac{dQ}{dt}\right) = M \text{ und } \left(\frac{dQ}{dv}\right) = N,$$

so geschrieben werden kann:

$$(c) \quad dQ = Mdt + Ndv.$$

Diese Gleichung ist aber, genau genommen, unvollständig. Der vollständige Ausdruck von dQ enthält unendlich viele Glieder, welche in Bezug auf die Differentiale dt und dv der Reihe nach von der ersten, zweiten, dritten etc. Ordnung sind. Wenn wir die Glieder von der zweiten Ordnung noch wirklich hinsetzen, und die folgenden nur andeuten, so lautet die Gleichung für dQ :

$$(d) \quad dQ = Mdt + Ndv + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{dM}{dt}\right) dt^2 + \left[\left(\frac{dM}{dv}\right) + \left(\frac{dN}{dt}\right) \right] dt dv + \left(\frac{dN}{dv}\right) dv^2 \right\} + \text{etc.}$$

Es ist nun klar, dass, wenn in einem Ausdrucke Glieder vorkommen, welche in Bezug auf die Differentiale von erster Ordnung sind, daneben solche Glieder, welche von zweiter oder noch höherer Ordnung sind, vernachlässigt werden können. Daher werden auch in der vorstehenden Gleichung an der rechten Seite gewöhnlich nur die beiden ersten Glieder geschrieben. Wenn aber in einer Rechnung die Glieder erster Ordnung sich gegenseitig aufheben, so dass im Endresultate die zweite Ordnung die niedrigste ist, von welcher Glieder vorkommen, dann müssen auch von vorne herein alle Glieder zweiter Ordnung berücksichtigt werden, und nur Glieder von dritter oder noch höherer Ordnung dürfen vernachlässigt werden. Dieses findet im vorliegenden Falle statt, indem der Ausdruck für die verbrauchte Wärme das Product $dv dt$ als Factor hat, und somit von zweiter Ordnung ist. Die im Texte mitgetheilte Rechnung ist nun freilich so geführt, dass darin nur solche Glieder zweiter Ordnung vernachlässigt sind, welche auf das Endresultat keinen Einfluss haben, aber der Vollständigkeit und Strenge wegen sollen auch diese Glieder in der hier nachfolgenden Rechnung mit geschrieben werden.

Wenn irgend eine Beziehung zwischen den Veränderlichen t und v gegeben ist, vermöge deren man die eine als Function der anderen betrachten kann, so lässt sich die Gleichung (d) in der Weise schreiben, dass die Glieder an der rechten Seite einfach nach steigenden Potenzen einer einzigen Veränderlichen fortschreiten. Sei z. B. t als Function von v betrachtet, und seien für die Differentialcoefficienten von t nach v folgende Zeichen eingeführt:

$$\frac{dt}{dv} = \xi; \quad \frac{d^2t}{dv^2} = \xi'; \quad \text{etc.}$$

Dann ist zu setzen:

$$(e) \quad dt = \xi dv + \xi' \frac{dv^2}{2} + \text{etc.}$$

und dadurch geht die Gleichung (d) über in:

$$(f) \quad dQ = (M\xi + N) dv + \left\{ \left(\frac{dM}{dt} \right) \xi^2 + \left[\left(\frac{dM}{dv} \right) + \left(\frac{dN}{dt} \right) \right] \xi + \left(\frac{dN}{dv} \right) + M\xi' \right\} \frac{dv^2}{2} + \text{etc.}$$

Sei umgekehrt v als Function von t betrachtet, und seien für die Differentialcoefficienten von v nach t die Zeichen

$$\frac{dv}{dt} = \eta; \quad \frac{d^2v}{dt^2} = \eta'; \quad \text{etc.}$$

eingeführt, so hat man:

$$(g) \quad dv = \eta dt + \eta' \frac{dt^2}{2} + \text{etc.},$$

und demgemäss:

$$(h) \quad dQ = (M + N\eta) dt + \left\{ \left(\frac{dM}{dt} \right) + \left[\left(\frac{dM}{dv} \right) + \left(\frac{dN}{dt} \right) \right] \eta + \left(\frac{dN}{dv} \right) \eta^2 + N\eta' \right\} \frac{dt^2}{2} + \text{etc.}$$

Diese Gleichungen sind auf die vier Veränderungen anzuwenden, welchen das Gas oder der sonst betrachtete Körper unterworfen wird, und welche nach zwei verschiedenen Gesetzen vor sich gehen sollen.

Wir betrachten zuerst diejenigen Volumenänderungen, welche bei constanter Temperatur geschehen sollen. In diesem Falle sind die Differentialcoefficienten von t nach v , also die Grössen ξ , ξ' etc., gleich Null zu setzen. Wir können daher zur Bestimmung der Wärmemenge, welche der Körper aufnehmen muss, während er sich von seinem Anfangszustande an bei constanter Temperatur um dv ausdehnt, die Gleichung (f) anwenden, nachdem wir sie durch Fortlassung aller Glieder, welche die Grössen ξ , ξ' etc. als Factoren enthalten, vereinfacht haben.

Dadurch erhalten wir, wenn wir nur die Glieder bis zur zweiten Ordnung schreiben, den Ausdruck:

$$dQ = Ndv + \left(\frac{dN}{dv}\right) \frac{dv^2}{2}.$$

Um in entsprechender Weise die Wärmemenge auszudrücken, welche der Körper aufnehmen muss, wenn er sich bei der Temperatur $t - dt$ von dem Volumen $v + \delta v$ bis zum Volumen $v + \delta v + d'v$ ausdehnt, haben wir in der vorigen Gleichung an die Stelle des Differentials dv das Differential $d'v$ zu setzen, und für N und $\left(\frac{dN}{dv}\right)$ haben wir diejenigen Werthe zu setzen, welche diese Grössen bei der etwas veränderten Temperatur $t - dt$ und dem etwas veränderten Volumen $v + \delta v$ besitzen. Indem wir uns diese Werthe in Reihen, welche nach dt und δv fortschreiten, entwickelt denken, brauchen wir bei dem Werthe von N , welcher in der Gleichung noch mit einem Differentiale multiplicirt werden soll, nur die Glieder bis zur ersten Ordnung zu berücksichtigen, da die folgenden Glieder in der Gleichung nur zu Gliedern von höherer als zweiter Ordnung Veranlassung geben würden. Wir haben somit statt N zu setzen:

$$N + \left(\frac{dN}{dv}\right) \delta v - \left(\frac{dN}{dt}\right) dt.$$

Bei dem Werthe von $\left(\frac{dN}{dv}\right)$, welcher in der Gleichung mit dem Quadrate eines Differentials multiplicirt werden soll, können wir auch die Glieder erster Ordnung fortlassen, und einfach den ursprünglichen Werth $\left(\frac{dN}{dv}\right)$ beibehalten. Demnach erhalten wir, wenn wir die bei dieser Ausdehnung aufgenommene Wärmemenge mit $d'Q$ bezeichnen, die Gleichung:

$$d'Q = \left[N + \left(\frac{dN}{dv}\right) \delta v - \left(\frac{dN}{dt}\right) dt \right] d'v + \left(\frac{dN}{dv}\right) \frac{d'v^2}{2}.$$

Durch Subtraction dieser beiden Wärmemengen von einander erhalten wir die während des ganzen Processes *verbrauchte Wärme*, nämlich:

$$(i) \quad dQ - d'Q = Ndv - \left[N + \left(\frac{dN}{dv}\right) \delta v - \left(\frac{dN}{dt}\right) dt \right] d'v + \left(\frac{dN}{dv}\right) \frac{dv^2 - d'v^2}{2}.$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von dem im Texte unter (2) gegebenen nur durch das letzte Glied, und man sieht leicht, dass dieses Glied nur scheinbar von der zweiten Ordnung ist, denn die Differentiale dv und $d'v$ können nur um eine im Verhältnisse zu ihren ganzen Werthen

unendlich kleine Grösse von einander verschieden sein, und die Differenz $dv^2 - d'v^2$ ist somit eine unendlich kleine Grösse von höherer als zweiter Ordnung.

Wir gehen nun zu der anderen Art von Volumenänderungen über, welche in der Weise geschehen sollen, dass dem Körper dabei weder Wärme mitgetheilt noch Wärme entzogen wird. In diesem Falle muss sich mit dem Volumen zugleich auch die Temperatur ändern, und es kommt darauf an, wenn die eine dieser beiden Grössen als unabhängige Veränderliche gewählt wird, dann die Differentialcoefficienten der anderen zu bestimmen, und wir wollen, indem wir v als Function von t betrachten, die mit η , η' etc. bezeichneten Differentialcoefficienten von v bestimmen. Dazu haben wir die Gleichung (h) anzuwenden, und darin $dQ = 0$ zu setzen, wodurch wir erhalten:

$$(k) \quad 0 = (M + N\eta) dt + \left\{ \left(\frac{dM}{dt} \right) + \left[\left(\frac{dM}{dv} \right) + \left(\frac{dN}{dt} \right) \right] \eta + \left(\frac{dN}{dv} \right) \eta^2 + N\eta' \right\} \frac{dt^2}{2} + \text{etc.}$$

Da diese Gleichung für jeden beliebigen Werth von dt richtig sein muss, so muss der Factor jeder Potenz von dt einzeln gleich Null sein. Indem wir den Factor der ersten Potenz gleich Null setzen, erhalten wir:

$$M + N\eta = 0.$$

woraus folgt:

$$(l) \quad \eta = - \frac{M}{N}.$$

Hierdurch ist die Grösse η als Function von t und v bestimmt. Wenn man den Factor der zweiten Potenz von dt gleich Null setzt, so erhält man eine Gleichung, aus der man η' bestimmen könnte; indessen ist es nicht nöthig, diese Rechnung wirklich auszuführen, da man η' auch dadurch finden kann, dass man den vorher für η gewonnenen Ausdruck vollständig nach t differentiirt, d. h. den Ausdruck nach t und v differentiirt und dabei v als Function von t betrachtet, indem man $\frac{dv}{dt} = \eta$

setzt. Ebenso würden auch die folgenden Differentialcoefficienten von v nach t , wenn man noch mehrere gebrauchte, zu berechnen sein.

Um nun die Grösse δv zu bestimmen, um welche das Volumen des Körpers von dem Anfangsvolumen an zunehmen muss, damit die Temperatur von t bis $t - dt$ sinke, hat man die Gleichung (g) anzuwenden, und darin δv statt dv und $-dt$ statt dt zu schreiben. Dadurch kommt, wenn wir uns mit den Gliedern bis zur zweiten Ordnung begnügen:

$$(m) \quad \delta v = - \eta dt + \eta' \frac{dt^2}{2}.$$

Will man ebenso die mit $\delta'v$ bezeichnete Grösse bestimmen, um welche der Körper sich von dem Volumen $v + dv$ an ausdehnen muss, damit seine Temperatur von t bis $t - dt$ sinke, so hat man in dem vorigen Ausdrücke für η den veränderten Werth $\eta + \left(\frac{d\eta}{dv}\right)dv$ zu setzen. Die entsprechende Veränderung von η' braucht nicht berücksichtigt zu werden, weil durch sie nur Glieder von höherer als zweiter Ordnung entstehen können. Es kommt also:

$$(n) \quad \delta'v = - \left[\eta + \left(\frac{d\eta}{dv}\right)dv \right] dt + \eta' \frac{dt^2}{2}.$$

Neben diesen beiden Gleichungen für δv und $\delta'v$ besteht noch eine Gleichung für die vier Volumenänderungen, welche der Körper während des Processes nach einander erleidet, nämlich die Gleichung, welche die Bedingung ausdrückt, dass der Körper schliesslich wieder in sein Anfangsvolumen zurückkommt, und welche lautet

$$(o) \quad dv + \delta'v = \delta v + d'v.$$

Hieraus folgt:

$$d'v = dv + \delta'v - \delta v,$$

und wenn man hierin die vorher für δv und $\delta'v$ gefundenen Werthe einsetzt, so kommt:

$$(p) \quad d'v = dv - \left(\frac{d\eta}{dv}\right)dv dt.$$

Wir kehren nun zurück zur Gleichung (i), welche die während des ganzen Processes *verbrauchte Wärme* darstellt. Wenn man hierin für δv und $d'v$ die in den Gleichungen (m) und (p) gegebenen Werthe setzt, und alle Glieder von höherer als zweiter Ordnung fortlässt, so kommt:

$$(q) \quad dQ - d'Q = \left[\left(\frac{dN}{dt}\right) + \left(\frac{dN\eta}{dv}\right) \right] dv dt$$

und wenn man hierin noch für η den in (l) gegebenen Werth setzt, so erhält man:

$$(r) \quad dQ - d'Q = \left[\left(\frac{dN}{dt}\right) - \left(\frac{dM}{dv}\right) \right] dv dt,$$

oder endlich, wenn man für M und N wieder die ursprünglich angewandten Zeichen der partiellen Differentialcoefficienten einführt:

$$(s) \quad dQ - d'Q = \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt}\right) \right] dv dt.$$

Dieses ist die im Texte abgeleitete und unter (3) angeführte Gleichung, um deren nochmalige, etwas strengere Begründung es sich hier handelte.

Z u s a t z B. Seite 32.

Integration der Differentialgleichung II.

Es wird vielleicht zweckmässig sein, die Art, wie man von der Gleichung (II.) zur Gleichung (IIa.) gelangen kann, etwas näher zu erläutern.

Man kann die im Texte unter (II.) angeführte Gleichung, nämlich:

$$(II.) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) = \frac{AR}{v}$$

eine *partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung* nennen, obwohl sie von den gewöhnlich vorkommenden Gleichungen dieser Art, in welchen man stillschweigend vorauszusetzen pflegt, dass die Bedingungsgleichung

$$\frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right)$$

erfüllt sei, einigermaassen verschieden ist.

Um von der Gleichung (II.) durch Integration zu einer Differentialgleichung erster Ordnung zu gelangen, kann man folgendermaassen verfahren. Man nehme zuerst für einen der beiden partiellen Differentialcoefficienten $\left(\frac{dQ}{dt} \right)$ und $\left(\frac{dQ}{dv} \right)$ eine willkürliche Function von t und v an. Wir wollen, indem wir unter M eine solche Function verstehen, setzen:

$$(a) \quad \left(\frac{dQ}{dt} \right) = M.$$

Diese Function in die Gleichung (II.) für $\left(\frac{dQ}{dt} \right)$ eingesetzt, und das betreffende Glied von der linken auf die rechte Seite geschafft, giebt:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) = \left(\frac{dM}{dv} \right) + \frac{AR}{v}.$$

Wenn man diese Gleichung nach t integrirt, indem man dabei v als constant betrachtet, so kommt:

$$(b) \quad \left(\frac{dQ}{dv} \right) = \int \left(\frac{dM}{dv} \right) dt + AR \frac{t}{v} + \varphi(v),$$

worin $\varphi(v)$ eine willkürliche Function von v bedeutet. Nachdem wir auf diese Weise einen Ausdruck für den zweiten partiellen Differential-

coefficienten $\left(\frac{dQ}{dv}\right)$ gewonnen haben, bilden wir die *vollständige Differentialgleichung erster Ordnung*:

$$dQ = \left(\frac{dQ}{dt}\right) dt + \left(\frac{dQ}{dv}\right) dv,$$

und setzen hierin für $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$ die angenommene Function M und für $\left(\frac{dQ}{dv}\right)$ den gewonnenen Ausdruck. Dadurch erhalten wir:

$$(c) \quad dQ = M dt + \left[\int \left(\frac{dM}{dv}\right) dt + AR \frac{t}{v} + \varphi(v) \right] dv.$$

Betrachtet man von den hier an der rechten Seite stehenden Gliedern zunächst die folgenden:

$$M dt + \left[\int \left(\frac{dM}{dv}\right) dt + \varphi(v) \right] dv,$$

so sieht man leicht, dass diese zusammen das vollständige Differential einer Function von t und v bilden, denn, wenn man den Factor von dt nach v differentiirt, und den Factor von dv nach t differentiirt, so erhält man in beiden Fällen eine und dieselbe Grösse, nämlich $\left(\frac{dM}{dv}\right)$. Man kann daher für diese Glieder zusammen das Zeichen dS einführen, und da unter M eine willkürliche Function von t und v , und unter $\varphi(v)$ eine willkürliche Function von v verstanden ist, so ist auch S als eine willkürliche Function von t und v anzusehen. Durch Einsetzung dieses Zeichens in die Gleichung (c) kommt:

$$(d) \quad dQ = dS + AR \frac{t}{v} dv.$$

Für die weitere Anwendung dieser Gleichung ist es zweckmässig, im letzten Gliede statt der einfachen Grösse t die Summe $a + t$ einzuführen, worin a die aus dem Texte bekannte Constante ist. Man kann dazu die vorige Gleichung so schreiben:

$$dQ = dS - AR \frac{a}{v} dv + AR \frac{a+t}{v} dv$$

oder:

$$(e) \quad dQ = d(S - ARa \log v) + AR \frac{a+t}{v} dv.$$

Hierin kann man zur Vereinfachung setzen:

$$(f) \quad S - ARa \log v = U,$$

worin U wieder eine willkürliche Function von t und v bedeutet, denn eine algebraische Summe, welche eine willkürliche und eine bekannte Function derselben Veränderlichen enthält, ist selbst auch wieder einfach als eine willkürliche Function dieser Veränderlichen zu betrachten.

Durch Einsetzung dieses neuen Zeichens in die Gleichung (e) erhält man die im Texte unter (IIa.) angeführte Gleichung, nämlich:

$$(IIa.) \quad dQ = dU + AR \frac{a+t}{v} dv.$$

Der Grund, weshalb die Summe $a + t$ statt der Grösse t eingeführt ist, ist der, dass hierdurch das letzte Glied eine einfache mechanische Bedeutung erhält. In Folge der für permanente Gase geltenden Gleichung

$$pv = R(a + t)$$

ist nämlich:

$$(g) \quad AR \frac{a+t}{v} dv = A p dv,$$

und da $p dv$ die bei der Ausdehnung um dv gethane äussere Arbeit bedeutet, so stellt jenes letzte Glied der Gleichung (IIa.) das Wärmeäquivalent der äusseren Arbeit dar.

Man kann auch die in der Anmerkung zu (II.) angeführte allgemeinere Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$(II'.) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) = A \left(\frac{dp}{dt} \right)$$

in derselben Weise behandeln, wie es soeben mit der Gleichung (II.) geschehen ist, wodurch man die folgende vollständige Differentialgleichung erster Ordnung erhält:

$$(II'a.) \quad dQ = dU + A p dv.$$

Die bei dieser Gelegenheit von mir eingeführte Function U , welche, wie es im Texte gesagt ist, von den drei bei den Zustandsänderungen eines Körpers in Betracht kommenden Wärmemengen zwei umfasst, nämlich die *hinzugekommene wirklich vorhandene* oder sogenannte *freie* Wärme, und die *zu innerer Arbeit verbrauchte* Wärme, ist für die Wärmelehre von grosser Wichtigkeit, und sie wird in den nachfolgenden Abhandlungen noch mehrfach zur Sprache kommen.

Z u s a t z C. Seite 73.

Ueber die Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfes.

Die im Texte gezogenen Schlüsse über das vom M. und G. Gesetze abweichende Verhalten des gesättigten Dampfes, welche zu jener Zeit ganz isolirt dastanden, indem es allgemein Gebrauch war, das M. und G. Gesetz auch für Dämpfe anzuwenden, haben in neuerer Zeit eine expe-

rimentelle Bestätigung durch Fairbairn und Tate gefunden¹⁾. In wieweit diese Beobachtungsergebnisse mit meiner Formel übereinstimmen, ergibt sich aus folgender Zusammenstellung, welche aus einer von mir an die Pariser Academie gesandten Note²⁾ entnommen ist.

Im Texte ist unter (30) folgende Gleichung gegeben:

$$d = 0,622 \cdot \frac{m - n}{m - n e^{kt}},$$

worin d die Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfes im Vergleiche mit atmosphärischer Luft von derselben Temperatur und unter demselben Drucke bedeutet, und m , n und k drei Constante von folgenden Werthen sind:

$$m = 31,549; \quad n = 1,0486; \quad k = 0,007138.$$

Aus dieser Gleichung sind die in Tabelle V. des Textes S. 72 enthaltenen Werthe von d berechnet. Wenn man mit s das Volumen eines Kilogramm gesättigten Dampfes und mit v das Volumen eines Kilogramm atmosphärischer Luft von derselben Temperatur und unter demselben Drucke bezeichnet, so kann man statt d den Bruch $\frac{v}{s}$ setzen, und wenn man dann den reciproken Werth dieses Bruches mit Hilfe der vorigen Gleichung ausdrückt, so kommt:

$$\frac{s}{v} = \frac{m - n e^{kt}}{0,622 \cdot (m - n)}.$$

Diese Gleichung kann man in folgende bequemere Form bringen:

$$(a) \quad \frac{s}{v} = M - N \alpha^t,$$

worin die Constanten M , N und α folgende, aus den vorher für m , n und k angegebenen Zahlen berechnete Werthe haben:

$$M = 1,6630; \quad N = 0,05527; \quad \alpha = 1,007164.$$

Genau genommen müsste in den vorstehenden Gleichungen statt der Grösse s die Differenz $s - \sigma$ vorkommen, worin σ das Volumen eines Kilogramm Wasser bedeutet, weil diese Differenz sich in der Gleichung (26), aus welcher (30) abgeleitet ist, befindet. Da aber das Volumen des Wassers gegen das des Dampfes sehr klein ist, so kann man bei einer angenäherten Rechnung die Grössen s und $s - \sigma$ als gleich betrachten.

Mit Hilfe dieser für $\frac{s}{v}$ gegebenen Formel sind die in der folgen-

¹⁾ *Proc. of the Royal Soc.* 1860 und *Phil. Mag.* 4th Ser. Vol. XXI, p. 280.

²⁾ *Comptes rendus T. LII*, p. 706 (April 1861).

Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfes. 89

den Tabelle enthaltenen Werthe von s berechnet, um sie einerseits mit den von Fairbairn und Tate aus ihren Beobachtungen abgeleiteten Werthen, und andererseits mit den früher angenommenen Werthen, welche der Gleichung

$$\frac{s}{v} = \frac{1}{0,622}$$

entsprechen, zu vergleichen.

Temperatur in Centesimal- Graden.	Volumen eines Kilogramm gesättigten Wasserdampfes in Cubikmetern		
	früher ange- nommene Werthe.	nach der Gleichung (a)	nach den Beobach- tungen.
58,21	8,38	8,23	8,27
68, 52	5,41	5,29	5,33
70, 76	4,94	4,83	4,91
77, 18	3,84	3,74	3,72
77, 49	3,79	3,69	3,71
79, 40	3,52	3,43	3,43
83, 50	3,02	2,94	3,05
86, 83	2,68	2,60	2,62
92, 66	2,18	2,11	2,15
117, 17	0,991	0,947	0,941
118, 23	0,961	0,917	0,906
118, 46	0,954	0,911	0,891
124, 17	0,809	0,769	0,758
128, 41	0,718	0,681	0,648
130, 67	0,674	0,639	0,634
131, 78	0,654	0,619	0,604
134, 87	0,602	0,569	0,583
137, 46	0,562	0,530	0,514
139, 21	0,537	0,505	0,496
141, 81	0,502	0,472	0,457
142, 36	0,495	0,465	0,448
144, 74	0,466	0,437	0,432

Man sieht aus dieser Tabelle, dass die beobachteten Werthe viel besser mit den aus meiner Gleichung berechneten, als mit den früher

angenommenen Werthen stimmen. und dass die Differenzen, welche zwischen den Beobachtungswerthen und den Werthen meiner Formel noch vorkommen, sogar meistens in dem Sinne stattfinden, dass die Beobachtungswerthe von den früher angenommenen Werthen noch weiter abweichen, als die Werthe meiner Formel.

NOTIZ

über

den Einfluss des Druckes auf das Gefrieren der Flüssigkeiten.

Pogg. Ann. Septemberheft 1850, Bd. LXXXI, S. 168; Phil. Mag. 4th Ser.,
Vol. II, p. 548.

Hr. William Thomson hat eine experimentelle Untersuchung beschrieben ¹⁾, welche er in Folge einer theoretischen Betrachtung seines Bruders James Thomson ausgeführt hat. Der letztere hatte nämlich aus dem bekannten Carnot'schen Grundsatz geschlossen, dass der Gefrierpunct des Wassers sich erniedrigen müsse, wenn der äussere Druck verstärkt werde; und dieses hat sich bei dem Versuche vollkommen bestätigt.

Ich habe nun vor einiger Zeit in diesen Annalen einen theoretischen Aufsatz mitgetheilt ²⁾, in welchem der Carnot'sche Grundsatz zwar seinem Hauptinhalte nach beibehalten, aber in einem Nebenumstande verändert ist. Durch diese Veränderung werden einige der Schlüsse, welche man bisher aus dem Satze gezogen hat, unmöglich, andere dagegen bleiben gültig, und das letztere findet, wie ich dort nachgewiesen habe, gerade bei denjenigen statt, deren Richtigkeit oder grosse Wahrscheinlichkeit sich auch erfahrungsmässig herausgestellt hat. Da nun der obige Schluss über den Gefrierpunct der Flüssigkeiten jetzt ebenfalls

¹⁾ *Proceedings of the Royal Soc. of Edinburgh, February 1850, und Phil. Mag. S. III, Vol. 37, p. 123.*

²⁾ [Abhandlung I. dieser Sammlung.]

eine experimentelle Bestätigung erfahren, und dadurch für die Wissenschaft eine grössere Bedeutung erlangt hat, als man ihm sonst bei der Kleinheit der Unterschiede, um die es sich darin handelt, vielleicht beigelegt hätte, so glaube ich im Interesse meiner Theorie hier mit wenigen Worten darauf hinweisen zu dürfen, dass auch dieser Schluss zu denen gehört, die durch meine Veränderung des Carnot'schen Satzes nicht berührt werden ¹⁾. Ausserdem wird sich durch die gleichzeitige Anwendung des ersten von mir angenommenen Grundsatzes noch ein zweiter neuer Schluss ergeben, bei dem zwar auch so kleine Zahlen vorkommen, dass er practisch ohne Bedeutung ist, der aber doch theoretisch der Erwähnung verdient.

Es bedarf hier keiner weitläufigen Auseinandersetzung, sondern es kann dieselbe Betrachtung, welche in meinem früheren Aufsatze für die Verdampfung einer Flüssigkeit angestellt ist ²⁾, fast wörtlich auf das Gefrieren derselben angewendet werden, wenn man sich das für Wärme undurchdringliche Gefäss statt mit dem theils flüssigen, theils dampfförmigen Körper, jetzt mit dem theils flüssigen, theils festen Körper angefüllt denkt, dann statt einen neuen Theil der Flüssigkeit verdampfen zu lassen, jetzt einen Theil derselben gefrieren lässt, u. s. w.

Von den dort daraus abgeleiteten zwei Hauptgleichungen war die eine:

$$(Va.) \quad r = A(a + t)(s - \sigma) \frac{dp}{dt},$$

und diese gilt auch für das Gefrieren, indem p und t wieder Druck und Temperatur, und σ das Volumen einer Gewichtseinheit der Flüssigkeit bedeuten, während s das Volumen einer Gewichtseinheit des festen Körpers (statt früher des dampfförmigen) und r die latente Wärme des Gefrierens (statt früher des Verdampfens) ist. Die letztere muss aber hier negativ genommen werden, weil beim Gefrieren Wärme *frei* und nicht *latent* wird. Man hat also:

$$(1) \quad \frac{dt}{dp} = - \frac{A(a + t)(s - \sigma)}{r}.$$

¹⁾ Ich brauche wohl kaum zu bemerken, dass ich dabei nicht daran denke, dem Hrn. J. Thomson die *Priorität* dieser sinnreichen Anwendung des Carnot'schen Satzes in irgend einer Weise streitig zu machen.

²⁾ [Oben S. 34 und 53.]

Setzt man hierin für $\frac{1}{A}$ den Werth, welchen Joule in seiner zuletzt über diesen Gegenstand bekannt gemachten Arbeit ¹⁾ als das wahrscheinlichste Resultat aller seiner Beobachtungen hinstellt, nämlich 423,55 (nach englischen Maassen 772), und für a die Zahl 273, ferner in Bezug auf das *Wasser* $t = 0$, $r = 79$, $\sigma = 0,001$ und $s = 0,001087$, und drückt man endlich p anstatt in Kilogrammen auf ein Quadratmeter, in Atmosphären aus, so erhält man:

$$\frac{dt}{dp} = - 0,00733,$$

was mit dem von J. Thomson berechneten und von W. Thomson bestätigten Werthe $- 0,0075$ als gleich zu betrachten ist.

Die andere Hauptgleichung, welche dort aus dem ersten Grundsatz über die Aequivalenz von Wärme und Arbeit abgeleitet wurde, war:

$$(III.) \quad \frac{dr}{dt} + c - h = A (s - \sigma) \frac{dp}{dt},$$

Um diese wiederum auf das Gefrieren anzuwenden, müssen ausser den schon vorher angegebenen Bedeutungen noch unter c und h zwei Grössen verstanden werden, welche sich von der specifischen Wärme des flüssigen und festen Körpers nur dadurch unterscheiden, dass sie nicht *die* Wärme angeben, welche den Körpern mitgetheilt werden muss, wenn sie einfach erwärmt werden sollen, sondern *die*, welche nöthig ist, wenn zugleich mit der Temperatur der Druck sich in der Weise ändern soll, wie es in der vorigen Gleichung (1) angegeben ist. Dieser Unterschied kann aber nicht bedeutend sein, denn Regnault hat gefunden ²⁾, dass Wasser sich durch eine Druckvermehrung von 10 Atm. noch nicht um $\frac{1}{50}$ Grad C. erwärmt; und da ausserdem der Unterschied bei c und h in gleichem Sinne stattfindet, und sich also in der Differenz $c - h$ subtrahirt, so kann man unter $c - h$ mit ziemlicher Annäherung die Differenz der beiden einfachen specifischen Wärmen verstehen. Substituirt man in (III.) für $\frac{dp}{dt}$ seinen durch

¹⁾ *Phil. Trans. of the Royal Soc. of London for the year 1850 Part I, p. 61.*

²⁾ *Mém. de l'Acad. de l'Inst. de France T. XXI, Mém. VII.*

(1) bestimmten Werth, und kehrt bei $\frac{dr}{dt}$ ebenso, wie vorher bei r , das Vorzeichen um, so kommt:

$$(2) \quad \frac{dr}{dt} = c - h + \frac{r}{a + t}.$$

Es ergibt sich also, dass zugleich mit dem Gefrierpuncte auch die latente Wärme veränderlich sein muss. Für *Wasser* ist $c = 1$ und h nach Person¹⁾ = 0,48, und man hat also:

$$\frac{dr}{dt} = 0,52 + 0,29 = 0,81,$$

d. h. wenn der Gefrierpunct des Wassers durch Druck erniedrigt wird, so nimmt dabei für jeden Grad die latente Wärme um 0,81 ab.

Man darf dieses Resultat nicht mit demjenigen, welches schon von Person²⁾ ausgesprochen ist, verwechseln. Dieser hat nämlich schon aus dem Umstande, dass die spezifische Wärme des Eises geringer ist, als die des Wassers, mit grosser Wahrscheinlichkeit geschlossen, dass, wenn man den Gefrierpunct des Wassers, ohne den Druck zu vermehren, nur dadurch erniedrigt, dass man es vor jeder Erschütterung bewahrt, dann seine latente Wärme geringer sein muss, als bei 0°. Diese Verminderung lässt sich darstellen durch die Gleichung

$$\frac{dr}{dt} = c - h,$$

und die obige Gleichung (2) zeigt daher, dass, wenn der Gefrierpunct durch *Druck* erniedrigt wird, dann die latente Wärme noch ausser *der* Verminderung, die sie schon bei jener anderen Art der Erniedrigung erleiden würde, noch um die Grösse $\frac{r}{a + t}$, welche beim Wasser = 0,29 ist, abnimmt; und diese Grösse ist es, welche der vollbrachten äusseren Arbeit als Aequivalent entspricht.

Die neuere Bemerkung von Person³⁾, welche darauf hinaus kommt, dass das Eis nicht bei einem bestimmten Temperaturpuncte vollständig schmilzt, sondern schon in den nächsten Graden unter diesem Punkte etwas weicher wird, habe ich hier nicht

¹⁾ *Compt. rend. T. XXX, p. 526.*

²⁾ *Compt. rend. T. XXIII, p. 336* und *Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 302.*

³⁾ *Compt. rend. T. XXX, p. 526.*

berücksichtigt, weil dadurch die Entwicklung nur erschwert sein würde, ohne doch eine *wesentliche* Aenderung zu erfahren, denn die Abnahme der latenten Wärme, welche der geleisteten Arbeit als Aequivalent entspricht, muss unabhängig von allen kleinen Unregelmässigkeiten, welche etwa beim Schmelzen noch vorkommen können, stattfinden.

ZUSATZ ZUR VORSTEHENDEN NOTIZ (1864.)

Ueber den Unterschied zwischen der Gefrierpunktserniedrigung, welche durch Druckänderung bewirkt wird, und derjenigen, welche ohne Druckänderung eintreten kann.

Es wird vielleicht nicht unzweckmässig sein, dasjenige, was am Schlusse der vorstehenden Notiz gesagt ist, noch etwas näher zu erläutern. Es wurde nämlich die bekannte Erscheinung erwähnt, dass man den Gefrierpunct des Wassers auch ohne Druckvermehrung dadurch erniedrigen kann, dass man das Wasser vor jeder Erschütterung bewahrt, und in Bezug hierauf wurde die Behauptung aufgestellt, dass in diesem Falle die latente Wärme, oder vielmehr die beim Erstarren frei werdende Wärme sich nach einem anderen Gesetze ändern müsse, als in dem Falle, wo der Gefrierpunct durch Druck erniedrigt wird. Die Richtigkeit dieser Behauptung und der betreffenden Gleichung wird sich leicht aus folgender Betrachtung ergeben.

In Abhandlung I. ist weitläufig auseinandergesetzt, dass die Wärmemenge, welche man einem Körper mittheilen (resp. entziehen) muss, um ihn aus einem gegebenen Anfangszustande in einen bestimmten anderen Zustand zu bringen, sich in drei Theile zerlegen lässt, nämlich 1) die Wärmemenge, welche zur Vermehrung der im Körper wirklich vorhandenen (sogenannten freien) Wärme dient, 2) die Wärmemenge, welche zu innerer Arbeit verbraucht wird, und 3) die Wärmemenge, welche zu äusserer Arbeit verbraucht wird. Von den beiden ersten Wärmemengen wurde gesagt, dass sie durch den Anfangs- und Endzustand des Körpers vollständig bestimmt sind, ohne dass man die Art, wie die Veränderungen des Körpers vor sich gegangen sind, oder, anders ausgedrückt, den Weg, auf welchem der Körper aus dem einen Zustande in den anderen gelangt ist, zu kennen braucht. Fasst man also, wie es in Ab-

handlung I. geschehen ist, diese beiden Wärmemengen in ein Zeichen U zusammen, so erhält man dadurch eine Grösse, welche, sofern der Anfangszustand des Körpers als bekannt vorausgesetzt wird, nur noch von dem gerade stattfindenden Zustande des Körpers, und nicht von der Art, wie er in diesen Zustand gelangt ist, abhängt. Die dritte Wärmemenge dagegen, nämlich die zu äusserer Arbeit verbrauchte Wärme, ist nicht nur vom Anfangs- und Endzustande, sondern vom ganzen Verlaufe der Veränderungen abhängig. Nennen wir die äussere Arbeit W , so ist die zu dieser Arbeit verbrauchte Wärme gleich $A W$, und wenn wir hierzu die Grösse, welche die beiden anderen Wärmemengen darstellt, addiren, so erhalten wir als Ausdruck der ganzen Wärmemenge, welche dem Körper während seiner Veränderungen mitgetheilt werden muss, die Summe:

$$U + A W.$$

Denken wir uns nun, es sei eine Gewichtseinheit Wasser von der Temperatur 0° gegeben, und diese soll, während der Druck unveränderlich der atmosphärische Druck ist, in Eis von einer bestimmten, unter 0° liegenden Temperatur t_1 verwandelt, und die Wärmemenge, welche man der Masse dazu entziehen muss, ausgedrückt werden.

Die einfachste Art, diese Verwandlung vorzunehmen, würde die sein, das Wasser bei 0° frieren zu lassen, und es dann als Eis bis zur Temperatur t_1 abzukühlen. Indessen kann man sich den Vorgang auch in anderer Weise ausgeführt denken. Wir wollen annehmen, das Wasser werde im flüssigen Zustande bis zu einer zwischen 0° und t_1 liegenden Temperatur t abgekühlt, und erst bei dieser Temperatur trete das Erstarren ein. Wenn bei Wasser, welches bis zu einer unter 0° liegenden Temperatur abgekühlt ist, das Gefrieren beginnt, so friert gleich eine beträchtliche Quantität mit einem Male, und durch die dabei erzeugte, oder, wie man zu sagen pflegt, frei werdende Wärme wird die ganze Masse wieder auf 0° erwärmt, und bei dieser Temperatur findet dann allmählig das weitere Gefrieren statt. Indessen kann man sich, wenn es auch in der Wirklichkeit nicht ausführbar ist, doch vorstellen, dass der Masse während des Gefrierens die frei werdende Wärme eben so schnell entzogen werde, wie sie erzeugt wird, und dass daher die ganze Masse bei einer und derselben Temperatur t gefriere. Das so entstandene Eis soll dann als solches die noch übrige Abkühlung bis zur Temperatur t_1 erleiden.

Um nun die Wärmemenge, welche bei diesem Vorgange der Masse entzogen werden muss, auszudrücken, wenden wir, wie in der vorstehenden Notiz, zur Bezeichnung folgende Buchstaben an. Die beim Frieren frei werdende Wärmemenge bezeichnen wir mit r , die spezifische Wärme des Wassers mit c , die spezifische Wärme des Eises mit h , das Volumen einer Gewichtseinheit Wasser mit σ und endlich das Volumen einer Gewichtseinheit Eis mit s .

Da aber in der vorstehenden Notiz diese Grössen sich auf den Fall bezogen, wo mit Abnahme der Temperatur zugleich der Druck nach einem gewissen Gesetze zunimmt, während in dem jetzt betrachteten Falle der Druck als unveränderlich gleich einer Atmosphäre angenommen wird, und demgemäss jene Grössen hier etwas andere Werthe haben müssen, als dort, so wollen wir zur Unterscheidung alle Buchstaben mit Accenten versehen. Demnach wird die Wärmemenge, welche dazu dient, das Wasser von der Temperatur 0° auf die Temperatur t

zu bringen, durch das Integral $\int_0^t c' dt$ dargestellt. Da die Tempera-

tur t tiefer als 0° sein soll, so ist t eine negative Grösse, und somit ist auch der Werth des Integrales negativ, wodurch ausgedrückt wird, dass die in Rede stehende Wärmemenge nicht eine dem Körper mitgetheilte, sondern eine dem Körper entzogene ist. Die Wärmemenge, welche dazu dient, das gebildete Eis von der Temperatur t auf die noch tiefere

Temperatur t_1 zu bringen, wird entsprechend durch das Integral $\int_t^{t_1} h' dt$

dargestellt. Endlich die beim Erstarren frei werdende Wärme ist r' , und um anzudeuten, dass auch diese Wärmemenge dem Körper entzogen werden muss, ist das negative Vorzeichen hinzuzufügen.

Die algebraische Summe dieser drei Grössen bildet den gesuchten Ausdruck der ganzen in Betracht kommenden Wärmemenge, und da diese Wärmemenge sich andererseits auch durch die oben angeführte Summe ausdrücken lassen muss, so erhalten wir die Gleichung:

$$(a) \quad -r' + \int_0^t c' dt + \int_t^{t_1} h' dt = U + A W.$$

Es muss nun noch die äussere Arbeit W bestimmt werden. Das Anfangsvolumen der Masse ist das Volumen einer Gewichtseinheit Wasser bei der Temperatur 0° , und das Endvolumen das Volumen einer Gewichtseinheit Eis bei der Temperatur t_1 . Wenn wir diese beiden Volumina als specielle Werthe von σ' und s' mit σ'_0 und s'_1 bezeichnen, so wird die Volumenzunahme durch $s'_1 - \sigma'_0$ dargestellt. Da diese Volumenzunahme unter dem constanten Drucke einer Atmosphäre, welcher p_0 heisse, geschieht, so wird die betreffende Arbeit einfach durch das Product $p_0 (s'_1 - \sigma'_0)$ ausgedrückt, wobei es gleichgültig ist, bei welcher Temperatur das Gefrieren stattgefunden hat. Wenn man diesen Ausdruck von W in die vorige Gleichung einsetzt, so geht sie über in:

$$(b) \quad -r' + \int_0^t c' dt + \int_t^{t_1} h' dt = U + A p_0 (s'_1 - \sigma'_0).$$

Gefrierpunctsänderungen von verschiedener Art. 99

Diese Gleichung wollen wir nach t , also nach derjenigen Zwischentemperatur, bei welcher das Gefrieren eingetreten ist, differentiiren. Da nun die Grösse U ein- für allemal nur vom Anfangs- und Endzustande abhängt, und die zu äusserer Arbeit verbrauchte Wärme in dem jetzt betrachteten speciellen Falle ebenfalls von der Zwischentemperatur t unabhängig ist, so können wir die ganze rechte Seite bei der Differentiation als constant betrachten, und erhalten daher:

$$-\frac{dr'}{dt} + c' - h' = 0,$$

oder:

$$(c) \quad \frac{dr'}{dt} = c' - h'.$$

Dieses ist die als letzte Gleichung in der vorstehenden Notiz angeführte Gleichung, nur dass die dortige Schreibweise nicht ganz dieselbe ist, indem die Accente, welche wir hier zur besseren Unterscheidung eingeführt haben, dort nicht angewandt sind, sondern vorausgesetzt ist, dass die durch die Umstände bedingte Verschiedenheit der Grössen auch ohne äussere Unterscheidung selbstverständlich sei.

Um recht deutlich hervortreten zu lassen, in welchem Puncte der eben betrachtete Fall, wo die Erniedrigung des Gefrierpunctes nur dadurch veranlasst wird, dass man das Wasser vor Erschütterungen bewahrt, und der Fall, wo der Gefrierpunct durch Druckvermehrung erniedrigt wird, sich wesentlich von einander unterscheiden, will ich auch die Gleichung (2) der vorstehenden Notiz hier noch einmal entwickeln, indem ich dabei denselben Gang der Betrachtungen einhalte, durch welchen wir eben zur Gleichung (c) gelangt sind.

Es sei wieder eine Gewichtseinheit Wasser von 0° gegeben, und diese soll in Eis von der Temperatur t_1 verwandelt werden, und zwar soll bei der Abnahme der Temperatur der Druck nach dem Gesetze wachsen, welches in der Gleichung (1) der vorstehenden Notiz ausgedrückt ist. Da unter diesen Umständen die Abnahme der Temperatur t zugleich das Sinken des Gefrierpunctes des Wassers darstellt, so kann man jede zwischen 0 und t_1 liegende Temperatur t als diejenige annehmen, bei welcher das Frieren stattfindet. Denken wir uns also, das Wasser werde von 0 bis t im flüssigen Zustande abgekühlt, bei der Temperatur t gefriere es, und von t bis t_1 werde es als Eis abgekühlt, so wird die Wärmemenge, welche der Masse bei diesem Prozesse entzogen werden muss (sofern wir wieder die entzogene Wärmemenge als eine mitgetheilte negative Wärmemenge in Rechnung bringen), dargestellt durch die algebraische Summe:

$$-r + \int_0^t c dt + \int_t^h h dt.$$

Setzen wir diese Summe gleich dem allgemein für jede Veränderung geltenden Ausdrucke $U + A W$, so erhalten wir, der Gleichung (a) entsprechend, folgende Gleichung:

$$(d) \quad -r + \int_0^t c dt + \int_t^h h dt = U + A W.$$

Hierin muss wieder die äussere Arbeit W bestimmt werden; diese Bestimmung ist aber unter den jetzt angenommenen Umständen nicht so einfach, wie im vorher betrachteten Falle, weil der Druck nicht constant, sondern von der Temperatur abhängig ist. Während der Abkühlung des Wassers von 0 bis t ändert sich das Volumen von σ_0 bis σ unter veränderlichem Drucke; beim Gefrieren ändert sich das Volumen von σ bis s unter gleich bleibendem Drucke; endlich bei der Abkühlung des Eises von t bis t_1 ändert sich das Volumen von s bis s_1 unter veränderlichem Drucke. Die Gesamtarbeit ist daher, wenn wir den Druck als Function der Temperatur mit p bezeichnen:

$$W = p(s - \sigma) + \int_{\sigma_0}^{\sigma} p d\sigma + \int_t^h p ds,$$

wofür wir auch schreiben können:

$$W = p(s - \sigma) + \int_0^t p \frac{d\sigma}{dt} dt + \int_t^h p \frac{ds}{dt} dt.$$

Setzt man diesen Ausdruck von W in die Gleichung (d) ein, so kommt:

$$(e) \quad -r + \int_0^t c dt + \int_t^h h dt = U + A \left[p(s - \sigma) + \int_0^t p \frac{d\sigma}{dt} dt + \int_t^h p \frac{ds}{dt} dt \right].$$

Diese Gleichung wollen wir nun, ebenso wie früher die Gleichung (b), nach t differentiiren, wobei zu bedenken ist, dass die Grösse U von der Zwischentemperatur t unabhängig ist. Dadurch erhalten wir:

$$\begin{aligned} -\frac{dr}{dt} + c - h &= A \left[(s - \sigma) \frac{dp}{dt} + p \frac{d(s - \sigma)}{dt} + p \frac{d\sigma}{dt} - p \frac{ds}{dt} \right] \\ &= A (s - \sigma) \frac{dp}{dt}, \end{aligned}$$

Gefrierpunctsänderungen von verschiedener Art. 101

woraus folgt:

$$(f) \quad \frac{dr}{dt} = c - h - A(s - \sigma) \frac{dp}{dt}.$$

Setzt man hierin noch für $A(s - \sigma) \frac{dp}{dt}$ den aus der Gleichung (1)

der vorstehenden Notiz hervorgehenden Ausdruck $-\frac{r}{a+t}$, so erhält man die dort unter (2) angeführte Gleichung, nämlich:

$$(g) \quad \frac{dr}{dt} = c - h + \frac{r}{a+t}.$$

Vergleicht man die Entwicklung dieser auf den letzten Fall bezüglichen Gleichungen (f) und (g) mit der Entwicklung der Gleichung (c), so sieht man leicht, dass der Hauptunterschied zwischen den beiden betrachteten Fällen darin besteht, dass im einen Falle die äussere Arbeit von der Zwischentemperatur t , bei welcher das Gefrieren stattfindet, unabhängig ist, im anderen Falle dagegen von derselben abhängt. Es kommt daher in den Gleichungen (f) und (g) ein Glied vor, welches die Veränderlichkeit der zu äusserer Arbeit verbrauchten Wärme darstellt, während in der Gleichung (c) dieses Glied fehlt. Ausserdem liegt noch, wie schon gesagt, darin eine kleine Verschiedenheit, dass die Grössen c' und h' nicht ganz dieselben Werthe haben, wie c und h . Diese Verschiedenheit kann aber nach dem, was man über die geringen Temperaturveränderungen weiss, welche durch Druckänderungen in Wasser oder Eis hervorgerufen werden, nur sehr unbedeutend sein.

Im letzten Absatze der vorstehenden Notiz ist noch die von Person gemachte Bemerkung erwähnt, dass das Eis in der Nähe von 0° etwas weicher sei, als bei tieferen Temperaturen, und dass dieser Umstand auf die latente Wärme einen merklichen Einfluss übe. Wenn die Cohäsion des Eises sich ändert, so muss natürlich auch die innere Arbeit, welche mit dem Acte des Schmelzens oder des Erstarrens verbunden ist, und die zu dieser Arbeit gehörende Wärme eine entsprechende Aenderung erleiden. Zugleich aber ist zu bemerken, dass zur Verringerung der Cohäsion des Eises auch eine gewisse innere Arbeit nöthig ist, und dass die zu dieser Arbeit verbrauchte Wärme in der specifischen Wärme des Eises enthalten sein muss. Man muss daher schliessen, dass, wenn der Differentialcoefficient $\frac{dr}{dt}$ (resp. $\frac{dr'}{dt}$) in der Nähe von 0° beträchtlich abnimmt, dann die an der rechten Seite der vorstehenden Gleichungen mit dem negativen Vorzeichen stehende Grösse h (resp. h') eben so beträchtlich zunimmt. Die Gültigkeit der Gleichungen selbst kann durch diese inneren Vorgänge durchaus nicht beeinträchtigt werden, denn die Gleichungen sind aus allgemein gültigen

Principien in solcher Weise abgeleitet, dass dabei die inneren Vorgänge, welche im Eise und im Wasser während der Temperaturänderungen stattfinden, gar nicht zur Sprache gebracht zu werden brauchten.

Zum Schlusse will ich noch erwähnen, was sich übrigens auch ganz von selbst versteht, dass die vorstehenden Entwicklungen, welche nur *beispielsweise* speciell auf das Wasser bezogen sind, sich eben so gut auf jede andere Flüssigkeit beziehen lassen. Dabei ergibt sich in Betreff der Umstände, bei welchen die Differenz $s - \sigma$ in Betracht kommt, ein dem Wasser analoges oder ein entgegengesetztes Verhalten, je nachdem die Stoffe im festen Zustande ein grösseres oder ein kleineres Volumen einnehmen als im flüssigen Zustande.

ABHANDLUNG II.

Ueber das Verhalten des Dampfes bei der Ausdehnung unter verschiedenen Umständen.

Pogg. Ann. Februarheft 1851, Bd. LXXXII, S. 268; Phil. Mag. 4th Ser., Vol. I, p. 398.

Es ist vor Kurzem ziemlich gleichzeitig von Hrn. Rankine¹⁾ und von mir²⁾ der Satz ausgesprochen, dass gesättigter Wasserdampf, welcher sich in einem für Wärme undurchdringlichen Gefässe befindet, wenn er zusammengedrückt wird, nicht gesättigt bleibt, sondern ohne sich niederzuschlagen noch eine gewisse Wärmemenge abgeben kann, und dass er umgekehrt, wenn er sich unter denselben Verhältnissen ausdehnt, eine gewisse Wärmemenge von aussen empfangen muss, wenn er sich nicht theilweise niederschlagen soll.

In Bezug auf diesen Satz weist Hr. W. Thomson in einem Briefe an Hrn. Joule³⁾ darauf hin, dass „man die Hand ohne Gefahr in einen aus der Sicherheitsklappe eines Hochdruck-Kessels hervorkommenden Dampfstrom stecken“ könne. Er schliesst

¹⁾ *Transactions of the Roy. Soc. of Edinb. Vol. XX, Pt. I, p. 147*, und im Auszuge: Pogg. Ann. Bd. 81, S. 172.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 79, S. 368 und 500, und im Auszuge: Monatsberichte der Königl. Preuss. Acad. der Wiss. Februar 1850. [Abhandlung I. dieser Sammlung.]

³⁾ *Phil. Mag. Vol. XXXVII, p. 387* und Pogg. Ann. Bd. 81, S. 477.

hieraus, dass der Dampfstrom kein tropfbar flüssiges Wasser mit sich führe, und meint, dass diese Thatsache mit jenem Satze im Widerspruche stehe, wenn sich nicht eine Quelle nachweisen lasse, aus welcher der Dampf beim Ausströmen die Wärme entnehme, welche nöthig ist, um ihn dampfförmig zu erhalten. Diese Quelle findet er in der beim Ausströmen stattfindenden Reibung, durch welche Wärme erzeugt werde.

Obwohl Hr. Thomson im weiteren Verlaufe seines Briefes selbst erwähnt, dass nach der mechanischen Wärmetheorie durch die Verschiedenheit der Art, in welcher die Ausdehnung des Dampfes stattfindet, Unterschiede in seinem Zustande bedingt werden, so scheint er doch bei der vorstehenden Bemerkung diese Unterschiede nicht berücksichtigt zu haben, indem er jenen Satz auf einen Fall anwendet, auf welchen er seiner Entwicklung nach gar nicht passt. Für einen aus dem Kessel in die Luft austretenden Dampfstrom giebt die Theorie ein durchaus anderes Resultat, welches sich ebenfalls leicht ableiten lässt.

Wir wollen das Verhalten des Dampfes bei der Ausdehnung, welches unzähligen Modificationen unterworfen ist, in drei verschiedenen Fällen neben einander betrachten, welche wohl als die wichtigsten anzusehen sind, und in denen die wesentlichen Unterschiede besonders klar hervortreten.

Wir stellen nämlich die beiden Bedingungen, dass der Dampf entweder bei seiner Ausdehnung einen seiner ganzen Expansivkraft entsprechenden Widerstand zu überwinden hat, oder dass er in die Atmosphäre ausströmt, wobei ihm nur der atmosphärische Druck entgegensteht; und bei der letzten Bedingung machen wir noch den Unterschied, ob der Dampf in dem Gefässe, aus welchem er ausströmt, getrennt von Wasser ¹⁾, nur sich selbst überlassen ist, oder ob sich in dem Gefässe auch Wasser befindet, welches den entweichenden Dampf immer wieder durch neuen ersetzt.

Es sei also *erstens* eine Gewichtseinheit Dampf in einem Gefässe abgesondert vom Wasser im Maximum seiner Dichte gegeben, und dieser Dampf dehne sich nun aus, indem er z. B. einen Stempel zurückschiebe. Er soll dabei gegen den Stempel die

¹⁾ Ich werde im Folgenden der Kürze wegen immer von *Wasser* sprechen, obwohl dasselbe im Wesentlichen auch für jede andere Flüssigkeit gilt.

ganse Expansivkraft, welche er in jedem Stadium seiner Ausdehnung noch besitzt, entwickeln, wozu nur nöthig ist, dass der Stempel so langsam zurückweicht, dass der ihm folgende Dampf seine Expansivkraft stets mit dem im übrigen Gefässe befindlichen vollständig ausgleichen kann. Während der Ausdehnung soll dem Dampfe so viel Wärme entzogen oder mitgetheilt werden, wie nöthig ist, damit er vollkommen dampfförmig und zugleich gesättigt bleibe. Es fragt sich nun, wie gross die dazu erforderliche Wärmemenge ist.

Auf diesen Fall bezieht sich der von Hrn. Rankine und mir ausgesprochene Satz. Die Arbeit, welche der Dampf hierbei verrichtet, und die dazu verbrauchte Wärme ist nämlich so bedeutend, dass, wenn die letztere ganz durch die freie Wärme des Dampfes ersetzt werden sollte, er sich zu sehr abkühlen würde, um noch vollständig dampfförmig zu bleiben, und es muss ihm daher Wärme von Aussen *mitgetheilt* werden.

Die Menge der bei einer Temperaturänderung um dt notwendigen äusseren Wärme habe ich in meinem früheren Aufsätze mit $h dt$ bezeichnet, wo h eine negative Grösse ist, so dass das Product $h dt$ für wachsende Temperaturen negativ und für abnehmende positiv wird. Den für Wasserdampf geltenden Werth der Grösse h habe ich als Function der Temperatur t in der Gleichung (33.)¹⁾ bestimmt, nämlich:

$$h = 0,305 - \frac{606,5 - 0,695 t - 0,00002 t^2 - 0,0000003 t^3}{273 + t} \text{)}.$$

Bezeichnet man also die Wärmemenge, welche der Dampfeinheit mitgetheilt werden muss, wenn ihre Temperatur sich von t_1 bis t_2 ändert, mit Q_1 , so kommt:

$$(1) \quad Q_1 = \int_{t_1}^{t_2} h dt,$$

¹⁾ [Oben S. 74.]

²⁾ [In einer zu dieser Gleichung hinzugefügten Anmerkung habe ich erwähnt, dass durch eine vereinfachte empirische Formel, welche ich für die latente Wärme r vorgeschlagen habe, und welche die Regnault'schen Beobachtungsergebnisse sehr gut darstellt, die Gleichung für h folgende Gestalt annimmt:

$$h = 1,013 - \frac{800,3}{273 + t},$$

und dadurch für die Rechnungen bequemer wird. 1864.]

und hiernach kann man den Werth von Q_1 für jeden bestimmten Fall leicht berechnen. Sei z. B. angenommen, der Dampf habe anfangs eine Spannkraft von 5 oder 10 Atmosphären, und dehne sich dann aus, bis seine Spannkraft auf Eine Atmosphäre herabgesunken sei, so muss man nach Regnault's Bestimmungen t_1 resp. = $152^{\circ},2$ oder = $180^{\circ},3$ und $t_2 = 100^{\circ}$ setzen, und erhält dadurch die Werthe:

$$(L) \quad Q_1 \text{ resp.} = 52,1 \text{ oder} = 74,9 \text{ Wärmeeinh.}$$

Als zweiten Fall nehmen wir an, es sei wiederum eine Gewichtseinheit gesättigten Dampfes bei einer Temperatur t_1 über 100° , getrennt vom Wasser in einem Gefässe eingeschlossen, und es werde nun in dem Gefässe eine Oeffnung gemacht, so dass der Dampf in die Atmosphäre ausströmen könne. Wir verfolgen ihn dabei jenseit der Oeffnung bis zu einer Entfernung, wo seine Spannkraft gerade gleich dem Drucke der Atmosphäre ist, er sich aber noch nicht mit der Luft vermischt hat, und fragen: wie viel Wärme muss der ganzen Dampfmasse während der Ausströmung bis zu dieser Entfernung hin mitgetheilt werden, damit sie durchweg dampfförmig und gesättigt bleibe.

Die innere Arbeit, welche der Dampf bei dieser Ausdehnung zu vollbringen hat, ist genau dieselbe, wie im ersten Falle, da sowohl der Anfangs- als auch der Endzustand dem dortigen gleich ist. Die äussere Arbeit dagegen ist viel geringer, denn während dort der Widerstand zu Anfang gleich der, der Temperatur t_1 entsprechenden Spannung war, und erst allmähig bis zu Einer Atmosphäre abnahm, beträgt er hier schon von vorne herein nur Eine Atmosphäre. Demgemäss ist auch die zu Arbeit verbrauchte Wärme geringer, so dass der Dampf viel weniger Wärme als vorher von Aussen zu empfangen braucht, um sich im dampfförmigen Zustande zu erhalten.

Dass dieser Unterschied in Bezug auf den Wärmeverbrauch wirklich stattfindet, ist schon mit vollkommener Bestimmtheit bei der atmosphärischen Luft von Hrn. Joule experimentell nachgewiesen¹⁾. Dieser fand nämlich, dass beim Einpumpen von Luft in ein festes Gefäss, wobei die Art der Zusammendrückung dem ersten der beiden vorigen Fälle analog war, viel mehr Wärme zum Vorschein kam, als beim Ausströmen der comprimierten Luft

¹⁾ *On the Changes of Temperature produced by the Rarefaction and Condensation of Air, by J. P. Joule. Phil. Mag. Vol. XXVI, pag. 369.*

in einen unter dem atmosphärischen Drucke stehenden Raum, also unter Umständen, welche dem zweiten Falle analog waren, verschwand. Diese beiden Wärmemengen verhielten sich ziemlich nahe so, wie die nach den vorher angedeuteten Principien berechneten Arbeitsgrößen.

Um nun für unseren Fall die Berechnung anzustellen, müssen eigentlich ausser dem Widerstande der Atmosphäre noch zwei andere Größen berücksichtigt werden, nämlich der Widerstand, den der Dampf beim Ausströmen durch die Reibung erfährt, und die Arbeit, welche dazu verwandt werden musste, um dem Dampfe selbst die Bewegung mitzutheilen, welche er an den Punkten, wo seine Spannung dem atmosphärischen Drucke gleich ist, und wo wir ihn zuletzt betrachten, noch besitzt. Um die Reibung zu überwinden, muss eine gewisse Wärmemenge verbraucht werden; durch die Reibung selbst aber wird wieder Wärme erzeugt, und wenn diese auch zum Theil in die Wände des Gefässes übergeht und von diesen fortgeleitet wird, so kommt doch der übrige Theil dem Dampfe wieder zu Gute. Es ist also ersichtlich, dass die Wirkung der Reibung nicht, wie Hr. Thomson meint, in einem *Gewinne*, sondern vielmehr in einem *Verluste* von Wärme besteht, dass dieser letztere aber nicht der ganzen auf die Reibung verwandten Arbeit, sondern nur einem Theile derselben entspricht. Wir wollen diesen, und ebenso auch den von dem zweiten erwähnten Umstande herrührenden Wärmeverlust, der unzweifelhaft nur gering ist¹⁾, vernachlässigen, wodurch die Rechnung sehr einfach wird.

¹⁾ [Die Strömungsgeschwindigkeit und demgemäss auch die in der Strömungsbewegung liegende lebendige Kraft ist in verschiedenen Abständen von der Ausflussöffnung sehr verschieden. In der Oeffnung selbst findet eine bedeutende Geschwindigkeit statt, deren Entstehung aus der Differenz zwischen dem im Gefässe und dem in der Ausflussöffnung herrschenden Drucke leicht erklärlich ist. Jenseit der Oeffnung, in dem Raume, wo der Dampfstrom sich ausbreitet, nimmt die Geschwindigkeit schnell wieder ab. Ueber den Grund dieser Geschwindigkeitsabnahme wird in dem dieser Abhandlung folgenden Zusatze noch die Rede sein; aber auch ohne diese speciellere Betrachtung kann man mit Sicherheit voraussetzen, dass mit der Abnahme der lebendigen Kraft der Strömungsbewegung eine entsprechende Zunahme der lebendigen Kraft der Molecularbewegungen verbunden ist, oder, mit anderen Worten, dass für die aufgehörnde lebendige Kraft der Strömungsbewegung Wärme entsteht. Wenn nun, wie im vorliegenden Falle, nicht die Aufgabe gestellt ist, alle in den verschiedenen Stadien der

Man braucht nämlich von der im vorigen Falle geltenden Wärmemenge $\int_{s_1}^{s_2} h dt$ nur die Wärmemenge abzuziehen, welche

dem Unterschiede der in beiden Fällen geleisteten äusseren Arbeit entspricht. Sei p die Spannkraft des Dampfes für die Temperatur t , und s das dazugehörige Volumen einer Gewichtseinheit. Seien ferner p_1 und p_2 die Werthe von p , und s_1 und s_2 die Werthe von s zu Anfang und zu Ende der Operation, unter denen p_2 unserer Voraussetzung nach den Druck von einer Atmosphäre bedeutet, so ist die äussere Arbeit:

$$\text{im ersten Falle} = \int_{s_1}^{s_2} p ds,$$

$$\text{im zweiten Falle} = \int_{s_1}^{s_2} p_2 ds.$$

Die dazu gehörigen Wärmemengen erhält man, wenn man diese Grössen mit dem Wärmeäquivalente für die Einheit der Arbeit, welches ich mit A bezeichnet habe, multiplicirt. Demnach muss man, wenn Q_2 die gesuchte Wärmemenge bedeutet, welche die Dampfseinheit beim Ausströmen bedarf, setzen:

$$(2) \quad Q_2 = \int_{s_1}^{s_2} h dt - A \int_{s_1}^{s_2} p ds + A \int_{s_1}^{s_2} p_2 ds.$$

Nun ist aber offenbar:

$$\int_{s_1}^{s_2} p_2 ds = p_2 (s_2 - s_1)$$

Ausströmungsbewegung stattfindenden Vorgänge ins Einzelne zu verfolgen, sondern nur, die Wärmemenge zu bestimmen, welche dem Dampfe im Ganzen mitgetheilt werden muss, um zu bewirken, dass er, ohne sich theilweise niederzuschlagen, gerade im Maximum seiner Dichte bleibt, so kann man die Wärmemengen, welche bei der Hervorbringung von Bewegung verbraucht und bei der Abnahme der Bewegung wieder erzeugt werden, welche also in der Rechnung positiv und negativ vorkommen und sich daher gegenseitig anheben würden, von vorne herein ausser Acht lassen. Nehmen wir nun an, dass an der Stelle, wo wir den Dampf zuletzt betrachten, seine Strömungsgeschwindigkeit so gering ist, dass wir die dieser Geschwindigkeit entsprechende lebendige Kraft vernachlässigen können, so brauchen wir in unserer Rechnung auf die Strömungsgeschwindigkeit überhaupt keine Rücksicht zu nehmen. 1864.]

und:

$$\int_{s_1}^{s_2} p ds = p_2 (s_2 - \sigma) - p_1 (s_1 - \sigma) - \int_{p_1}^{p_2} (s - \sigma) dp$$

$$= p_2 (s_2 - \sigma) - p_1 (s_1 - \sigma) - \int_{t_1}^{t_2} (s - \sigma) \frac{dp}{dt} dt,$$

worin σ eine beliebige Constante ist ¹⁾, für welche wir das Volumen einer Gewichtseinheit Wasser setzen wollen, dessen Veränderlichkeit mit der Temperatur wir um so mehr vernachlässigen können, als das ganze Volumen des Wassers kaum in Betracht kommt. Diese Ausdrücke in (2) eingesetzt, giebt:

$$(3) \quad Q_2 = \int_{t_1}^{t_2} \left[h + A (s - \sigma) \frac{dp}{dt} \right] dt + A p_1 (s_1 - \sigma) \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \right).$$

Die Summe $h + A (s - \sigma) \frac{dp}{dt}$ ist nach Gleichung (III) meines früheren Aufsatzes ²⁾ $= \frac{dr}{dt} + c$ und diese Summe wiederum nach Regnault's Bestimmungen eine nahe constante Grösse, nämlich 0,305, so dass (3) übergeht in:

$$(4) \quad Q_2 = -0,305 (t_1 - t_2) + A p_1 (s_1 - \sigma) \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \right).$$

Hierin ist nur noch die Grösse $A p_1 (s_1 - \sigma)$ unbekannt, und diese wird als Function der Anfangstemperatur t_1 durch die Gleichung (26) meines früheren Aufsatzes ²⁾ bestimmt, so dass Q_2 für

¹⁾ [Setzt man nämlich, indem man unter σ irgend eine Constante versteht, an die Stelle von ds das gleichbedeutende Differential $d(s - \sigma)$, so gilt bekanntlich die Gleichung:

$$\int p d(s - \sigma) = p (s - \sigma) - \int (s - \sigma) dp,$$

und wenn man sich hierin die Integration zwischen den bestimmten Grenzen, welche den angenommenen Gränztemperaturen t_1 und t_2 entsprechen, ausgeführt denkt, so erhält man die im Texte angeführte Gleichung. 1864.]

²⁾ [Oben S. 38.]

³⁾ [Oben S. 66. Man kann natürlich statt der Gleichung (26), in welcher eine für die numerische Rechnung bestimmte empirische Formel gegeben ist, auch die Hauptgleichung (V a.) S. 58 anwenden. Aus dieser ergiebt sich sofort:

$$A (s - \sigma) = \frac{r}{(a + t) \frac{dp}{dt}},$$

jeden anfänglichen Druck und die dazu gehörige anfängliche Temperatur berechnet werden kann. Nimmt man z. B. den anfänglichen Druck wieder zu 5 oder 10 Atmosphären an, so kommt:

$$(II.) \quad Q_2 \text{ resp.} = 19,5 \text{ oder} = 17,0 \text{ Wärmeeinh.}$$

Da Q_2 eine positive Grösse ist, so folgt, dass auch in diesem Falle dem Dampfe Wärme nicht entzogen, sondern *mitgetheilt* werden muss, wenn sich nicht ein Theil desselben niederschlagen soll, was dann nicht bloss an der Ausströmungsöffnung, sondern eben so gut auch im Innern des Gefässes geschehen würde. Die Quantität dieses niedergeschlagenen Dampfes würde aber geringer sein, als im ersten Falle, weil Q_2 geringer ist als Q_1 .

Es kann vielleicht auffallen, dass die Gleichung (II.) für den anfänglichen Druck von 5 Atmosphären eine grössere Wärmemenge giebt, als für den von 10 Atmosphären. Das kommt aber daher, dass bei 5 Atmosphären Druck das Volumen des Dampfes schon so gering ist, und bei einer Druckvermehrung bis zu 10 Atmosphären nur noch um einen so kleinen Raum abnimmt, dass die dadurch bedingte Vermehrung der Arbeit beim Ausströmen überwogen wird von dem Ueberschusse der freien Wärme des 180°,3 warmen Dampfes über die des 152°,2 warmen.

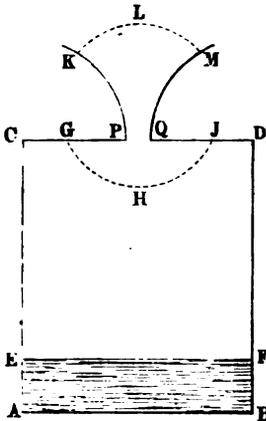
Dieser eben betrachtete zweite Fall ist mit einiger Annäherung auf denjenigen Dampf anwendbar, welcher aus dem Cylinder einer Hochdruck-Maschine *ohne Expansion* nach vollbrachter Arbeit in die Atmosphäre ausströmt, wenn man annimmt, dass der Dampf, so lange er mit dem Kessel in Verbindung stand, sich im vollständig dampfförmigen und gerade gesättigten Zustande erhalten habe. Für Maschinen *mit Expansion* muss man von dem Momente an, wo der Dampf vom Kessel abgesperrt wird, für die Zeit, in welcher er durch blosser Ausdehnung den Stempel weiter treibt, den ersten Fall anwenden. *Vollständige* Anwendung würde dieser Fall nur bei einer Maschine finden, wo die Expansion so weit ginge, bis der innere Druck dem der Atmosphäre gleich wäre; und selbst bei solchen Maschinen, wenn es deren gäbe, würde der Zustand nicht ganz diesem Falle entsprechen, weil die durch die Reibung des Stempels im Cylinder erzeugte Wärme gewiss eine sehr beträchtliche Grösse ist¹⁾.

welche Gleichung an der rechten Seite nur Grössen enthält, die durch Beobachtungen bekannt sind. 1864.]

¹⁾ Ich habe in meinem früheren Aufsätze in Bezug auf den für den

Wir wenden uns nun endlich zu dem *dritten* Falle, nämlich zu dem, auf welchen sich die Bemerkung des Hrn. Thomson bezieht. Das Gefäß $ABCD$ (s. die nebenstehende Figur) sei bis EF mit Wasser und von da ab mit Dampf gefüllt.

Fig. 5.



PQ sei die Ausströmungsöffnung, und diese sei mit einem allmählig erweiterten Halse $PQKM$ versehen, um die Ausbreitung des Dampfstromes regelmässiger zu machen, was aber nicht als ein nothwendiges Erforderniss, sondern nur zur leichteren Anschauung des Folgenden angenommen ist. Das Wasser werde durch irgend eine Wärmequelle constant auf der Temperatur t_1 erhalten, so dass es fortwährend den ausströmenden Dampf durch neu entwickelten ersetze, und der ganze Ausströmungszustand stationär sei.

Es stelle nun $G H J$ eine Fläche dar, in welcher der hindurchgehende Dampf noch durchweg die Expansivkraft p_1 , die Temperatur t_1 und das Volum s_1 hat, welche im Inneren des Gefässes stattfinden, und mit welchen auch der neue Dampf sich entwickelt¹⁾. $K L M$ dagegen stelle eine Fläche dar, in welcher der hindurchgehende Dampf schon durchweg die Expansivkraft p_2 , nämlich die von Einer Atmosphäre hat, ohne sich doch noch mit atmosphärischer Luft gemischt zu haben. Auf dem Wege von

ersten Fall geltenden Satz die Beobachtungen angeführt, welche Pambour an dem aus einer Hochdruck-Maschine nach vollbrachter Arbeit ausströmenden Dampfe angestellt hat. Dabei genügte es mir, dass Pambour nicht, wie es nach der gewöhnlichen Wärmetheorie hätte sein müssen, eine höhere Temperatur gefunden hat, als die, welche dem gleichzeitig beobachteten Drucke entsprach. Von solchen Beobachtungen zu verlangen, dass sie auch genau die von der Theorie angegebene Menge tropfbar flüssigen Wassers in dem Dampfe nachweisen sollen, würde aus den oben angeführten Gründen und wegen mancher anderer noch mitwirkender störender Einflüsse nicht gerechtfertigt sein.

¹⁾ [In der dem ursprünglichen Abdrucke dieser Abhandlung beigefügten Figur ist die Fläche $G H J$ zu nahe an die Ausflussöffnung gezeichnet, worauf in dem Druckfehlerverzeichnisse des betreffenden Bandes von Pogg. Ann. aufmerksam gemacht ist. 1864.]

$G H J$ bis $K L M$ werde dem Dampfe fortwährend so viel Wärme entzogen oder mitgetheilt, wie nöthig ist, damit er vollständig dampfförmig und gerade gesättigt bleibe, und also in der Fläche $K L M$ gerade die Temperatur $t_2 = 100^\circ$ und das dazu gehörige Volumen s_2 habe. Es fragt sich, wie gross die zu diesem Zwecke erforderliche Wärmemenge Q_3 für die Gewichtseinheit ausströmenden Dampfes sei.

Die *innere* Arbeit, welche der Dampf beim Ausströmen vollbringt, ist in diesem Falle wieder genau dieselbe wie die im vorigen; in Bezug auf die *äussere* Arbeit dagegen tritt ein neuer von den vorigen wesentlich verschiedener Umstand ein.

Wir müssen nämlich hier die in den *beiden* Flächen $G H J$ und $K L M$ geleistete Arbeit betrachten. Durch die Fläche $G H J$ wird die Gewichtseinheit Dampf mit dem Volumen s_1 und dem Drucke p_1 getrieben, und somit die Arbeit

$$p_1 \cdot s_1$$

geleistet. Diese Arbeit geht von dem Dampfe im Inneren des Gefässes aus, und zwar nur von demjenigen, welcher sich während der Zeit des Ausströmens vom Wasser neu entwickelt. Denn dieser, indem er sich Raum verschafft, drängt die nächste Schicht vorwärts, diese wieder die folgende u. s. f., und so dienen alle darüber befindlichen Schichten nur dazu, die Arbeit von der Oberfläche des Wassers bis zu der Ausströmungsöffnung zu übertragen. Die zu dieser Arbeit verbrauchte Wärme ist schon in der latenten Wärme des neu entwickelten Dampfes enthalten, und braucht hier gar nicht weiter betrachtet zu werden.

Wenn nun in der Fläche $K L M$ gerade dieselbe Arbeit geleistet würde, wie in $G H J$, so käme auf den Raum zwischen den beiden Flächen gar keine eigene Arbeit, indem nur die Arbeit von der einen Fläche auf die andere übertragen wäre. Wird dagegen in $K L M$ eine andere Arbeit als in $G H J$ vollbracht, so kommt auf den Zwischenraum die Differenz jener beiden Grössen als eigene Arbeit. Nun wird durch $K L M$ die Gewichtseinheit Dampf mit dem Volumen s_2 und dem Drucke p_2 getrieben, also die Arbeit

$$p_2 \cdot s_2$$

geleistet, und die in dem Zwischenraume vollbrachte Arbeit ist somit:

$$p_2 \cdot s_2 - p_1 \cdot s_1,$$

welches eine negative Grösse ist, wodurch angezeigt wird, dass in diesem Raume sogar ein Theil der schon vollbrachten äusseren Arbeit wieder verloren geht¹⁾.

Mit der Grösse $p_2 \cdot s_2 - p_1 \cdot s_1$ muss man nun ebenso ver-

fahren, wie im zweiten Falle mit der Grösse $\int_{s_1}^{s_2} p_2 ds$, und erhält dadurch, der Gleichung (2) entsprechend, die Gleichung:

$$(5) \quad Q_3 = \int_{t_1}^{t_2} h dt - A \int_{s_1}^{s_2} p ds + A (p_2 \cdot s_2 - p_1 \cdot s_1).$$

Wenn man mit dieser Gleichung dieselben Veränderungen vornimmt, wie die, mittelst deren aus der Gleichung (2) die Gleichung (4) abgeleitet wurde, und dann die mit dem Factor σ behafteten Glieder vernachlässigt, so kommt:

$$(6) \quad Q_3 = - 0,305 (t_1 - t_2)^2,$$

¹⁾ [Der Vorgang innerhalb des zwischen den beiden Flächen $G H J$ und $K L M$ liegenden Raumes ist durchaus kein einfacher, indem die Strömungsgeschwindigkeit von der ersteren Fläche bis zur Ausflussöffnung $P Q$ stark beschleunigt, und von hier bis zur letzteren Fläche wieder angenähert eben so stark verzögert wird. Indessen ist es, wie schon in einer früheren Anmerkung gesagt wurde, bei der Bestimmung der Wärmemenge, welche dem Dampfe im Ganzen mitgetheilt werden muss, nicht nöthig, auf die Einzelheiten dieses Vorganges Rücksicht zu nehmen, denn so viel kann im Voraus als sicher betrachtet werden, dass bei der Vermehrung der lebendigen Kraft der Strömungsbewegung Wärme verbraucht, und ebenso bei der Verminderung dieser lebendigen Kraft Wärme erzeugt wird. Es genügt also, zu wissen, was in den beiden zur Betrachtung ausgewählten Gränzflächen vorgeht, und wenn die lebendige Kraft in diesen Flächen so gering ist, dass man sie vernachlässigen kann, so braucht man nur die mechanische Arbeit zu berücksichtigen, welche in jeder der beiden Flächen von dem dort herrschenden, im Sinne der Strömung genommenen Drucke beim Hindurchströmen des Dampfes gethan wird. 1864.]

²⁾ [Es gilt nämlich, wie bei der Umformung der Gleichung (2) gesagt wurde, die Gleichung:

$$\int_{s_1}^{s_2} p ds = p_2 (s_2 - \sigma) - p_1 (s_1 - \sigma) - \int_{s_1}^{s_2} (s - \sigma) \frac{dp}{dt} dt,$$

durch deren Anwendung die Gleichung (5) übergeht in:

$$Q_3 = \int_{t_1}^{t_2} \left[h + A (s - \sigma) \frac{dp}{dt} \right] dt - A \sigma (p_1 - p_2).$$

Setzt man hierin für den Ausdruck $h + A (s - \sigma) \frac{dp}{dt}$ den ihm gleichen

und wenn man hieraus wieder die Zahlenwerthe von Q_3 für einen anfänglichen Druck von 5 oder 10 Atmosphären berechnet, so erhält man:

(III.) Q_3 resp. = - 15,9 oder = - 24,5 Wärmeeinh.

Aus dem Umstande, dass die Werthe von Q_3 negativ sind, folgt, dass für diesen Fall dem Dampfe nicht Wärme mitgetheilt, sondern *entzogen* werden muss, und zwar dieselbe Menge, welche man auch nach der gewöhnlichen Wärmetheorie finden würde. Wenn diese Wärmeentziehung bis zu der betrachteten Stelle nicht hinlänglich stattfindet, so wird dort der Dampf wärmer als 100° und somit, falls er nicht *mechanisch* mit fortgerissenes Wasser enthält, vollkommen trocken sein.

Man sieht also, dass man zur Erklärung der von Hrn. Thomson angeführten Thatsache der Reibung nicht bedarf. Im Gegentheil wird, wie schon erwähnt, durch die Reibung ein *Wärmeverlust* bedingt, welcher im Vorigen nicht mitgerechnet ist, der aber auch in solchen Fällen, wie beim Ausströmen des Dampfes aus dem Sicherheitsventile eines Hochdruck-Kessels, durchaus nicht hinreichen wird, die in (6) gefundene Wärmemenge zu verzehren.

Ausdruck $\frac{dr}{dt} + c$, und vernachlässigt das mit dem Factor σ behaftete Glied, so kommt:

$$Q_3 = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{dr}{dt} + c \right) dt.$$

Wenn man diese Gleichung speciell auf Wasserdampf anwendet, und dabei nach Regnault setzt:

$$\frac{dr}{dt} + c = 0,305,$$

so erhält man die Gleichung (6). 1864.]

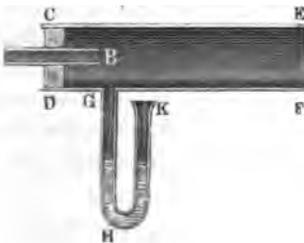
ZUSATZ ZU ABHANDLUNG II. (1864.)

Ueber die Druckverschiedenheiten in einem sich ausbreitenden Gasstrome.

In der vorstehenden Abhandlung ist davon die Rede gewesen, dass in dem allmählig erweiterten Halse $PQKM$, welcher an dem auf S. 111 gezeichneten Gefässe als Fortsatz der Ausflussöffnung angebracht ist, die Strömungsgeschwindigkeit von der Oeffnung PQ bis zur Fläche KLM bedeutend abnimmt. Die Kraft, welche diese Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit bewirkt, ist in einer Differenz zwischen dem in der Nähe der Oeffnung und dem in der Fläche KLM herrschenden Drucke zu suchen.

Eine solche Druckdifferenz bildet sich in allen Fällen, wo ein Strom eines gasförmigen Körpers sich ausbreitet, und ihr Vorhandensein lässt sich sehr anschaulich durch einen bekannten kleinen Apparat nachweisen.

Fig. 6.



Es sei AB in der nebenstehenden Figur eine enge Röhre, welche mittelst eines Korkes in eine weitere Röhre $CDEF$ eingefügt ist, so dass ein in der Richtung von A nach B durch die enge Röhre getriebener Luftstrom sich, bevor er die freie Atmosphäre erreicht, in der weiten Röhre ausbreiten kann. Die letztere sei in der Nähe der Stelle, wo die enge Röhre mündet, mit einer

nach unten gehenden heberförmig gebogenen Röhre GHK versehen, welche zum Theil mit einer Flüssigkeit gefüllt sei. Wenn man nun durch die enge Röhre AB bläst, so sieht man die in der heberförmigen Röhre befindliche Flüssigkeit in dem mit der weiten Röhre verbundenen Schenkel HG steigen und in dem nach der Atmosphäre geöffneten Schenkel HK sinken, woraus folgt, dass während des Blasens in der weiten Röhre in der Nähe von B ein geringerer Druck herrscht als der äussere atmosphärische Druck. Demnach ist in dem Luftstrome, welcher in der weiten Röhre von B nach EF geht, der Druck bei B schwächer, als in der Fläche EF , wo der atmosphärische Druck stattfindet, und diese Druckdifferenz ist es, welche verzögernd auf den Luftstrom einwirkt und eine solche Geschwindigkeitsabnahme verursacht, dass dieselbe Luftmenge, welche während einer Zeiteinheit durch den engen Querschnitt bei B geht, auch den weiten Querschnitt EF während einer Zeiteinheit ausfüllen kann.

Die Entstehung dieser Druckdifferenz erklärt sich daraus, dass der Luftstrom in dem in der Nähe der Ausflussöffnung B gelegenen Theile der weiten Röhre, wo er sich noch nicht so ausgebreitet hat, dass er die ganze Röhre gleichmässig ausfüllt, die ihn seitlich umgebende Luft mit sich fortzureissen sucht. Durch diese Wirkung wird beim Beginne des Luftstromes ein Theil der in dem seitlichen Raume befindlichen Luft entfernt und dadurch eine Luftverdünnung hervorgebracht, welche so lange anhält, wie der Strom dauert.

Ein ganz ähnliches Verhalten, wie man es in dem eben beschriebenen kleinen Apparate beobachtet, muss auch in dem vorher erwähnten, sich allmählig erweiternden Ansatz $PQKM$ unseres Ausströmungsgefässes stattfinden. Auch hier muss in der Nähe der engen Oeffnung PQ der Druck geringer sein, als in den weiteren Theilen des Ansatzes, und dadurch der von der engen Stelle nach den weiteren Theilen gehende Dampfstrom verzögert werden. Wenn an der Ausflussöffnung des Gefässes jener allmählig weiter werdende Ansatz, welcher den Dampfstrom während seiner ersten Ausbreitung und der damit verbundenen Verzögerung von der äusseren Luft abschliesst, nicht angebracht ist, sondern der Dampf mit seiner vollen Ausflussgeschwindigkeit direct in die Atmosphäre tritt, so findet insofern ein Unterschied statt, als der Dampfstrom fortwährend eine gewisse Menge der ihn seitlich umgebenden Luft mit in Bewegung setzt, indem die mit fortgerissene Luft immer wieder durch neue seitwärts zuströmende Luft ersetzt wird. Der Hauptsache nach aber müssen die Erscheinungen auch unter diesen Umständen den vorher betrachteten ähnlich sein.

In dem in der vorstehenden Abhandlung citirten, von W. Thomson an Joule geschriebenen Briefe geht Thomson davon aus, den

Fall, wo Dampf aus dem Sicherheitsventile eines Dampfkessels ausströmt, mit demjenigen Falle zu vergleichen, wo Dampf, welcher ohne Flüssigkeit in einem Gefässe enthalten ist, sich unter Ueberwindung eines seiner ganzen Expansivkraft entsprechenden Widerstandes ausdehnt. In diesem letzteren Falle muss dem Dampfe, wenn er sich nicht zum Theile niederschlagen soll, eine gewisse Wärmemenge mitgetheilt werden, und in Bezug hierauf meint Thomson, beim Ausströmen des Dampfes werde eben diese Wärmemenge, welche ihn verhindere, sich während der Ausdehnung theilweise niederzuschlagen, hervorgebracht „*by the friction of the steam, as it rushes through the orifice*“. Diesen Ausdruck habe ich so verstanden, dass damit die Reibung des Dampfes in der Ausflussöffnung selbst, also an ihren festen Wänden, an denen der Dampf vorbeiströmen muss, gemeint sei, und in diesem Sinne habe ich Thomson's Ansicht in der vorstehenden Abhandlung angeführt. Bei der Vergleichung mit dem Wortlaute des Ausdruckes wird man meine Auffassung sehr natürlich finden; auch hat Thomson in seiner Erwiderung ¹⁾ nicht gesagt, dass ich den Sinn jenes Ausdruckes unrichtig aufgefasst habe. Er hat aber in dieser Erwiderung, ohne den Grund dafür anzugeben oder auf den Unterschied aufmerksam zu machen, bei Erwähnung seiner früheren Erklärung einen anderen Wortlaut gewählt. Er sagt nämlich hier, er habe die Erklärung gegeben, dass die betreffende Wärmemenge erzeugt werde „*by the fluid friction in the neighbourhood of the aperture*“. Wenn Thomson diesen letzteren Ausdruck, den ich mit dem früheren nicht als identisch betrachten kann, von Anfang an gebraucht hätte, so wäre dadurch die zwischen uns entstandene Meinungsverschiedenheit, wenn auch nicht ganz, so doch theilweise vermieden. Es ist nämlich weiter oben gesagt, die Druckdifferenz, welche den Dampfstrom oder einen anderen sich ausbreitenden Gasstrom verzögert (mit welcher Verzögerung auch Wärmeerzeugung verbunden ist), entstehe dadurch, dass der Gasstrom die ihn umgebenden Gastheile mit sich fortzureissen suche, und hieraus ist klar, dass die Erscheinung schliesslich auf Einwirkungen der Gastheile unter einander zurückzuführen ist, welche man, obwohl sie von nicht ganz einfacher Art sind, unter dem Worte *Reibung* zusammenfassen kann. Den Einfluss *dieser* Reibung, welche jenseit der Ausflussöffnung in dem Gasstrome stattfindet, habe ich auch durchaus nicht bestreiten wollen, sondern nur die zu grosse Rolle, welche, wie es mir schien, der Reibung an den Wänden der Ausflussöffnung zugeschrieben wurde.

Indessen kommt gegenwärtig wenig darauf an, ob jene Meinungsverschiedenheit, welche mir zu der vorstehenden Abhandlung Veranlas-

¹⁾ *Phil. Mag. 4th Ser. Vol. I, p. 474.*

sung gab, eine wesentliche war, oder ob und in wie weit sie nur auf einem unzweckmässig gewählten Ausdrucke beruhte. Die Abhandlung selbst wird kaum davon berührt, und ich glaube, dass die in ihr enthaltene Auseinandersetzung, namentlich die genaue Unterscheidung der drei in ihr behandelten Fälle, und im letzten Falle die Berücksichtigung der in der Fläche $G H J$ gethanen Arbeit, welche Thomson unerwähnt gelassen hat, auch ganz abgesehen von jener speciellen Veranlassung, nicht ohne wissenschaftliches Interesse ist.

ABHANDLUNG III.

Ueber den theoretischen Zusammenhang zweier empirisch aufgestellter Gesetze über die Spannung und die latente Wärme verschiedener Dämpfe.

Pogg. Ann. Februarheft 1851, Bd. LXXXII, S. 274; Phil. Mag. 4th Ser. Vol. II, p. 483.

Man sieht schon bei oberflächlicher Betrachtung der Spannungsreihen, welche experimentell für die Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten ermittelt sind, dass darin eine gewisse Gleichförmigkeit obwaltet, und man hat sich daher vielfach bemüht, in dieser Beziehung ein bestimmtes Gesetz aufzufinden, mittelst dessen man die für Eine Flüssigkeit, z. B. für Wasser, geltende Reihe auch auf andere Flüssigkeiten anwenden könnte.

Ein sehr einfaches Gesetz der Art wurde von Dalton ausgesprochen, welches dahin ging, dass, wenn man die zu gleichen Spannungen gehörenden Temperaturen *entsprechende* Temperaturen nennt, dann bei irgend zwei Flüssigkeiten *alle Differenzen zwischen entsprechenden Temperaturen gleich seien*.

Dieses Gesetz stimmt bei Flüssigkeiten, deren Kochpunkte nicht weit von einander entfernt liegen, auch ziemlich gut mit der Erfahrung überein; bei solchen aber, die eine sehr verschiedene Flüchtigkeit besitzen, wird es ungenau. Dieses zeigt sich z. B. bei der Vergleichung des Quecksilberdampfes nach den Be-

obachtungen von Avogrado¹⁾ mit dem Wasserdampfe, und noch vollständiger hat es sich durch die Untersuchungen von Faraday²⁾ über die Condensation der Gase herausgestellt.

In den Zusatzbemerkungen zu seiner Abhandlung spricht dieser sich, nachdem er die Anwendung des Dalton'schen Gesetzes auf die Gase zurückgewiesen hat, folgendermaassen aus: „Sofern die Beobachtung der folgenden Substanzen, nämlich: Wasser, schweflige Säure, Cyan, Ammoniak, Arsenikwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure, ölbildendes Gas etc. einen Schluss auf ein allgemeines Gesetz rechtfertigen, möchte es scheinen, als ob, je flüchtiger ein Körper sei, desto schneller die Kraft seines Dampfes bei weiterer Zunahme der Wärme wachse, wenn man bei allen von einem gegebenen Punkte des Druckes anfängt;“ und weiterhin: „Es scheint somit aller Grund zu sein, zu erwarten, dass die Zunahme der Elasticität sich direct wie die Flüchtigkeit der Substanz verhalte, und dass bei fernerer und genauerer Beobachtung der Kräfte ein allgemeines Gesetz abgeleitet werden möge, mit Hülfe dessen aus einer einzigen Beobachtung der Kraft irgend eines Dampfes in Berührung mit seiner Flüssigkeit seine Elasticität für jede andere Temperatur erhalten werden kann³⁾.“

¹⁾ Im Auszuge *Ann. de chim. et de phys.* XLIX, p. 369 und Pogg. Annalen Bd. XXVII, S. 60; vollständig *Mém. de l'Acad. de Turin* Vol. XXXVI.

²⁾ *Phil. Trans. of the Royal Soc. of London for 1845* p. 155 und Pogg. Ann. Bd. 72 a, S. 193.

³⁾ [In neuerer Zeit ist durch das Erscheinen des zweiten Bandes von Regnault's experimentellen Untersuchungen, in welchem für eine bedeutende Anzahl von Stoffen umfangreiche Spannungsreihen mitgetheilt sind, Gelegenheit geboten, das gegenseitige Verhalten der verschiedenen Spannungsreihen noch genauer zu prüfen, als es nach den früheren Daten möglich war. Ich will hier, um das im Texte Gesagte zu erläutern, einige zur Vergleichung geeignete Zahlen, welche sich aus den Regnault'schen Beobachtungen ergeben, tabellarisch zusammenstellen. Die erste Horizontalreihe der Zahlen enthält für die darüber stehenden Stoffe die Siedepuncte, also diejenigen einander entsprechenden Temperaturen, zu welchen die Dampfspannung von 1 Atmosphäre gehört. Die zweite Reihe enthält ebenfalls lauter einander entsprechende Temperaturen, nämlich diejenigen, zu welchen die Dampfspannung von 5 Atmosphären gehört. Die unterste Reihe endlich enthält die Differenzen zwischen den Zahlen der beiden ersten Reihen:

Zusammenhang zweier empirischer Gesetze. 121

Dasselbe, was Faraday hier mit sichtlicher Zurückhaltung und Vorsicht ausspricht, findet man noch einmal, und zwar in der Form einer bestimmten Gleichung ausgedrückt, in einem späteren Aufsätze von Hrn. Groshans¹⁾. Die Gleichung (3) dieses Aufsatzes enthält nämlich implicite folgendes Gesetz: *Wenn man alle Temperaturen von — 273° C. ab* (d. h. von derjenigen Temperatur ab, welche durch den umgekehrten Werth des Ausdehnungscoefficienten der Luft bestimmt wird) *sählt, so sind für irgend zwei Flüssigkeiten alle entsprechenden Temperaturen proportional.*

Obwohl dieses Gesetz an sich, wenigstens als *angenähertes* Gesetz, viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, und auch durch seine Uebereinstimmung mit den experimentellen Untersuchungen von Faraday und Avogadro unzweifelhaft mehr empfohlen wird, als das Dalton'sche, so lässt doch die Art, wie Hr. Groshans seine Gleichung ableitet, Manches zu wünschen übrig. Er schickt

	Schwedige Säure	Aether	Schwefelkohlenstoff	Alkohol	Wasser	Quecksilber	Schwefel
Siedepuncte	— 10°	35°	46°	78°	100°	357°	448°
Temperaturen für die Spannung von 5 Atmosphären	33°	89°	106°	125°	152°	458°	568°
Differenzen	43	54	60	47	52	101	120

Nach dem Dalton'schen Gesetze müssten die in der untersten Horizontalreihe stehenden Differenzen unter einander gleich sein; man sieht aber, dass dieses nicht der Fall ist, sondern dass die Differenzen im Allgemeinen um so grösser werden, je höher die Siedepuncte der betreffenden Flüssigkeiten liegen. Dieses Fortschreiten findet zwar nicht in so regelmässiger Weise statt, dass jede folgende Zahl grösser ist, als die vorhergehende, aber im Ganzen genommen, und namentlich bei der Vergleichung solcher Flüssigkeiten, deren Siedepuncte weit von einander entfernt liegen, ist es unverkennbar. 1864.]

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 78, S. 112.

zuerst zwei Gleichungen voraus, welche nur als annäherungsweise richtig zugestanden werden können, indem sie den Ausdruck des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes für Dämpfe im Maximum der Dichte bilden. Dann aber wendet er zur weiteren Entwicklung den folgenden Satz an: Wenn bei zwei Dämpfen die Temperaturen so gewählt werden, dass ihre Spannkraften gleich sind, so sind bei diesen Temperaturen auch ihre Dichtigkeiten gleich, wenn die Dichtigkeit jedes Dampfes bei der betrachteten Temperatur durch die Dichtigkeit desselben Dampfes bei seinem Siedepunkte gemessen wird. Diesen Satz stellt der Verfasser in dem angeführten Aufsätze ganz ohne Beweisgründe hin; in einem späteren Aufsätze¹⁾ aber sagt er, dass er ihn daraus geschlossen habe, dass bei 7 verschiedenen Körpern, zusammengesetzt aus $pC + qH + rO$, die Dichtigkeit der Dämpfe bei ihren Siedepunkten, verglichen mit der Dichte des Wasserdampfes bei 100° durch die Formel

$$D = \frac{p + q + r}{3}$$

ausgedrückt werden könne; und bald darauf²⁾ sagt er selbst: „Es giebt viele Körper, auf welche die Formel

$$D = \frac{p + q + r}{3}$$

nicht anwendbar ist.“ Hiernach darf man die Begründung jenes Satzes wohl nicht als überzeugend betrachten, und es scheint mir daher auch, als ob das oben erwähnte Gesetz durch Hrn. Groshans zwar eine bestimmtere Form, als in Faraday's Aussprüchen, nicht aber eine grössere Zuverlässigkeit gewonnen habe.

Bei dieser Unsicherheit verdient jeder neue Gesichtspunkt, von welchem aus man einen erweiterten Ueberblick über das Verhalten der Flüssigkeiten beim Verdampfen gewinnen kann, Beachtung, und es wird daher vielleicht nicht ohne Interesse sein, zwischen jenem Gesetze über die *Spannkraft* der Dämpfe und einem anderen Gesetze über ihre *latente Wärme*, welches man ganz unabhängig von jenem ebenfalls empirisch als näherungsweise richtig gefunden hat, einen solchen Zusammenhang zu erhalten, dass das eine als nothwendige Folge des anderen erscheint.

1) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 290.

2) A. a. O. S. 292.

Ich meine nämlich das Gesetz, dass die latente Wärme einer Volumeneinheit des beim Siedepunkte entwickelten Dampfes bei allen Flüssigkeiten gleich sei. Obwohl sich dieses bei den bisherigen Versuchen nicht vollkommen bestätigt hat, was auch, selbst wenn es vollkommen richtig wäre, schon deshalb nicht geschehen könnte, weil das Volumen der Dämpfe im Maximum ihrer Dichte noch zu wenig bekannt ist, so bietet es doch eine Annäherung an die Wirklichkeit dar, welche unmöglich zufällig sein kann. Wir wollen es daher vorläufig als richtig annehmen, um es zu weiteren Folgerungen zu benutzen.

Zunächst ist klar, dass, wenn es für die Siedepunkte aller Flüssigkeiten gilt, es auch für jedes andere System entsprechender Temperaturen gelten muss, da die Siedepunkte ja nur von dem zufälligen Drucke der Atmosphäre abhängen, und demnach kann man es gleich dahin erweitern, dass die nach dem Volumen des Dampfes gerechnete latente Wärme eine für alle Flüssigkeiten gleiche Function der Spannung sei. Bezeichne daher r die latente Wärme einer Gewichtseinheit eines Dampfes bei der Temperatur t , bei welcher das Volumen der Gewichtseinheit $= s$ ist, so dass die latente Wärme einer Volumeneinheit durch den Bruch $\frac{r}{s}$ dargestellt wird, und sei p die dazu gehörige Spannung, so kann man das Gesetz durch die Gleichung

$$(I.) \quad \frac{r}{s} = f(p)$$

ausdrücken, worin f das Symbol einer für alle Flüssigkeiten gleichen Function ist.

Substituirt man diese Function für $\frac{r}{s}$ in der Gleichung (Va.) meines Aufsatzes über die bewegende Kraft der Wärme¹⁾, indem

1) [Oben S. 58. Die citirte Gleichung (Va.) lautet:

$$r = A (a + t) (s - \sigma) \frac{dp}{dt},$$

woraus folgt:

$$\frac{r}{s - \sigma} = A (a + t) \frac{dp}{dt},$$

und hierin kann man für $\frac{r}{s - \sigma}$ mit grosser Annäherung $\frac{r}{s}$ setzen. 1864.]

man darin das Volumen σ einer Gewichtseinheit Wasser gegen das des Dampfes vernachlässigt, so kommt:

$$f(p) = A(a + t) \frac{dp}{dt},$$

worin A und a zwei Constante sind, von denen die letztere die Zahl 273 bedeutet, so dass $a + t$ die von -273° C. ab gezählte Temperatur des Dampfes ist. Führt man für diese der Kürze wegen das einfache Zeichen T ein, so heisst die Gleichung:

$$\frac{dT}{T} = \frac{A \cdot dp}{f(p)},$$

und daraus erhält man durch Integration:

$$c \cdot T = F(p),$$

worin F das Symbol einer anderen, ebenfalls für alle Flüssigkeiten gleichen Function, c dagegen eine willkürliche Constante ist, welche für jede Flüssigkeit besonders bestimmt werden muss¹⁾. Denkt man sich diese Gleichung nach p aufgelöst, so nimmt sie die Form

$$(II.) \quad p = \varphi(c \cdot T)$$

an, worin φ das Symbol einer dritten für alle Flüssigkeiten gleichen Function ist.

¹⁾ [Die Integration giebt nämlich zunächst:

$$\log T = \int_{p_1}^p \frac{A \cdot dp}{f(p)} + k,$$

worin p_1 irgend eine für alle Flüssigkeiten gleiche Anfangsspannung bedeuten soll, als welche man z. B. die Spannung von 1 Atm. wählen kann, und k eine willkürliche Constante darstellt. Hieraus folgt:

$$T = e^{p_1} \cdot e^k,$$

oder auch:

$$e^{-k} \cdot T = e^{p_1} \cdot e^{\int_{p_1}^p \frac{A \cdot dp}{f(p)}}.$$

Führt man nun folgende abgekürzte Zeichen ein:

$$e^{p_1} \cdot e^{\int_{p_1}^p \frac{A \cdot dp}{f(p)}} = F(p)$$

$$e^{-k} = c,$$

so erhält man die im Texte angeführte Gleichung. 1864.]

Diese Gleichung ist offenbar der mathematische Ausdruck des oben erwähnten Gesetzes über die Spannkraft, indem man in ihr, um dieselbe Function, welche für Eine Flüssigkeit die Spannkraft aus der Temperatur bestimmt, auch auf irgend eine andere Flüssigkeit anzuwenden, nur die Temperatur mit einer anderen Constanten zu multipliciren hat, welche man sogleich bestimmen kann, wenn man für eine einzige Temperatur die Spannung kennt.

Es hat sich also, sofern man die Richtigkeit der Gleichung (V a.) zugesteht, ergeben, dass die beiden durch die Gleichungen (I.) und (II.) dargestellten Gesetze so zusammenhängen, dass, wenn *eins* derselben vollkommen richtig ist, es nothwendig auch das *andere* sein muss.

Falls aber, wie es mir wahrscheinlicher ist, beide Gesetze der Wirklichkeit nur angenähert entsprechen, so kann die Gleichung (V a.), welche durch Einführung von T anstatt t in

$$\frac{r}{s - \sigma} = A \cdot T \frac{dp}{dT}$$

übergeht, wenigstens dazu dienen, um aus dem Sinne und dem Grade, in welchem zwei Dämpfe in Bezug auf ihre latente Wärme von einander abweichen, auch auf die Abweichung ihrer Spannungsreihen zu schliessen, und umgekehrt¹⁾. So zeigt es sich z. B. bei der Vergleichung des Wassers mit anderen Flüssigkeiten, dass die Spannkraft des Wasserdampfes mit der Temperatur verhältnissmässig schneller wächst, als die Spannkraft anderer Dämpfe, und damit stimmt es vollkommen überein, dass nach den Versuchen von Andrews der Wasserdampf eine grös-

¹⁾ [Wenn nämlich der auf den Siedepunkt bezogene Bruch $\frac{r}{s - \sigma}$ (welcher mit $\frac{r}{s}$ fast gleichbedeutend ist), bei einer Flüssigkeit einen grösseren Werth hat, als bei anderen Flüssigkeiten, so muss man schliessen, dass bei dieser Flüssigkeit auch das Product $T \frac{dp}{dT}$ grösser ist, als bei anderen Flüssigkeiten, dass also die Dampfspannung in der Nähe des Werthes von 1 Atm. mit wachsender Temperatur schneller zunimmt, als man nach der Höhe des Siedepunctes der Flüssigkeit erwarten sollte. Ebenso, wenn bei einer Flüssigkeit eine vorzugsweise schnelle Zunahme der Dampfspannung stattfindet, so ist daraus zu schliessen, dass auch die nach dem Dampfvolumen gerechnete latente Wärme einen ungewöhnlich grossen Werth hat. 1864.]

sere latente Wärme besitzt, als ein gleiches Volumen irgend eines anderen der von Andrews untersuchten Dämpfe, mit Ausnahme des Alkoholdampfes, welcher ihn noch ein wenig übertrifft. Daraus sieht man, dass es für die Anwendbarkeit jener beiden Gesetze durchaus nicht vortheilhaft ist, gerade das Wasser, wie es gewöhnlich geschieht, als Vergleichungsflüssigkeit auszuwählen, und dass vielmehr die Vergleichung des Wassers mit den Flüssigkeiten von niedrigeren Kochpunkten ganz besonders dazu geeignet war, das Dalton'sche Gesetz zu unterstützen¹⁾.

¹⁾ [Da beim Wasser der Bruch $\frac{r}{s}$ grösser ist, als bei den meisten anderen Flüssigkeiten, so muss nach dem, was in der vorigen Anmerkung gesagt wurde, die Dampfspannung beim Wasser in der Nähe des Siedepunctes schneller zunehmen, und demnach die Differenz zwischen zwei entsprechenden Temperaturen kleiner sein, als man nach der Höhe des Siedepunctes erwarten sollte, so dass das Wasser sich in dieser Beziehung an die Flüssigkeiten von tieferen Siedepuncten anschliesst. In noch stärkerem Grade muss dasselbe beim Alkohol der Fall sein, bei welchem der Bruch $\frac{r}{s}$ noch grösser ist, als beim Wasser. Dieses findet sich durch die weiter oben S. 121 in einer Anmerkung zusammengestellte kleine Tabelle bestätigt. Vergleicht man nämlich die Differenzen zwischen den beiden dort zur Betrachtung angewählten Systemen von entsprechenden Temperaturen, so findet man, dass diese Differenzen beim Wasser und Alkohol kleiner sind, als bei den, den Siedepuncten nach, unter ihnen stehenden Flüssigkeiten Schwefelkohlenstoff und Aether. 1864.]

ABHANDLUNG IV.

Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie.

Pogg. Ann. Decemberheft 1854, Bd. XCIII, S. 481; Phil. Mag. 4th Ser. Vol. XII,
p. 81; Journ. de Liouville t. XX, p. 63.

In meiner Abhandlung „über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen“¹⁾ habe ich gezeigt, dass der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit und der Carnot'sche Satz sich nicht als einander ausschliessend gegenüber stehen, sondern dass sie durch eine geringe Aenderung des letzteren, welche den Haupttheil seines Inhaltes nicht berührt, mit einander in Einklang gebracht werden können. Mit Ausnahme dieser dem Principe nach nothwendigen Aenderung liess ich den Carnot'schen Satz in seiner ursprünglichen Form, indem es mir damals hauptsächlich darauf ankam, durch Anwendung beider Sätze auf specielle Fälle zu Schlüssen zu gelangen, welche, je nachdem sie sich auf schon bekannte oder noch unbekannte Eigenschaften der Körper bezogen, geeignet waren, entweder als Beweise für die Zuverlässigkeit der Sätze oder als Beispiele für ihre Fruchtbarkeit zu dienen.

Diese Form ist aber, wenn sie auch zur Ableitung der auf dem Satze beruhenden Gleichungen genügt, doch in sofern unvollkommen, als sie das eigentliche Wesen des Satzes und seinen

¹⁾ [Abhandlung I. dieser Sammlung.]

Zusammenhang mit dem ersten Hauptsatze nicht deutlich genug erkennen lässt, und ich glaube daher, dass es nicht ohne Interesse sein wird, wenn ich im Folgenden eine andere Form mittheile, welche, wie es mir scheint, jener Anforderung besser entspricht, und zugleich für die Anwendung ausserordentlich bequem ist.

Bevor ich zu dieser Untersuchung des zweiten Satzes schreite, sei es mir gestattet, so viel, wie zur Uebersicht des Ganzen nöthig ist, über den ersten Satz vorauf zu schicken. Ich könnte dieses zwar aus meiner eigenen früheren Abhandlung und aus den Abhandlungen anderer Autoren als bekannt voraussetzen, indessen würde das Nachschlagen derselben unbequem sein, und ausserdem glaube ich, dass die Auseinandersetzung, welche ich hier geben will, vor meiner früheren den Vorzug verdient, indem sie zugleich allgemeiner und kürzer ist.

Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit.

Wenn durch die Wärme eine bewegende Kraft entsteht, welche einer andern Kraft entgegenwirkt, so wird bei jeder nach der einen oder andern Richtung eintretenden Bewegung gleichzeitig von der einen Kraft eine positive und von der andern eine negative Arbeit gethan. Da nun diese Arbeit in der Rechnung nur einfach berücksichtigt wird, so hat man es in seiner Willkür, welche der beiden Kräfte man zur Bestimmung ihres Vorzeichens als die maassgebende wählen will. In den Untersuchungen, welche sich speciell auf die bewegende Kraft der Wärme beziehen, pflegt man nach dieser auch das Vorzeichen der Arbeit zu bestimmen, indem man die durch die Wärme bewirkte Ueberwindung irgend einer andern Kraft als Arbeit der Wärme positiv, und die von einer andern Kraft gethane Arbeit negativ rechnet. Bei dieser Bestimmungsweise kann man den Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit, welcher nur einen speciellen Fall der allgemeinen Beziehung zwischen lebendiger Kraft und mechanischer Arbeit bildet, kurz so aussprechen:

Es lässt sich Arbeit in Wärme und umgekehrt Wärme in Arbeit verwandeln, wobei stets die Grösse der einen der der anderen proportional ist.

Die Kräfte, welche hier in Betracht kommen, lassen sich in zwei Classen theilen, diejenigen, welche die Atome eines Körpers

unter einander ausüben, und welche daher in der Natur des Körpers selbst begründet sind, und die, welche von fremden Einflüssen, unter denen der Körper steht, herrühren. Nach diesen beiden Classen von Kräften, welche zu überwinden sind, habe ich die von der Wärme gethane Arbeit in die *innere* und *äussere* Arbeit getheilt, welche beide unter wesentlich verschiedenen Gesetzen stehen.

Was zunächst die *innere* Arbeit anbetrifft, so ist leicht zu übersehen, dass, wenn ein Körper, von irgend einem Anfangszustande ausgehend, eine Reihe von Veränderungen durchmacht, und schliesslich wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt, dann die dabei vorkommenden inneren Arbeitsgrössen sich gerade gegenseitig aufheben müssen. Bliebe nämlich noch eine gewisse positive oder negative innere Arbeit übrig, so müsste durch diese eine entgegengesetzte äussere Arbeit oder eine Aenderung der vorhandenen Wärmequantität bewirkt sein, und da man denselben Process beliebig oft wiederholen könnte, so würde man dadurch je nach dem Vorzeichen im einen Falle fortwährend Arbeit oder Wärme aus Nichts schaffen, und im anderen Falle fortwährend Arbeit oder Wärme verlieren, ohne ein Aequivalent dafür zu erhalten, was wohl beides allgemein als unmöglich anerkannt werden wird. Wenn somit bei jeder Rückkehr des Körpers in seinen Anfangszustand die innere Arbeit Null wird, so folgt daraus weiter, dass bei einer beliebigen Zustandsänderung des Körpers, die innere Arbeit durch den Anfangs- und Endzustand vollkommen bestimmt ist, ohne dass man den Weg, auf welchem er aus dem einen in den andern gelangte, zu kennen braucht. Denkt man sich nämlich den Körper nach einander auf verschiedenen Wegen von dem einen zum anderen Zustande hin-, und immer auf einem und demselben Wege wieder zu dem ersten Zustande zurückgeführt, so müssen die auf den verschiedenen Hinwegen gethanen inneren Arbeitsgrössen sich alle mit derselben auf dem Rückwege gethanen aufheben, und also auch unter einander gleich sein.

Mit der *äusseren* Arbeit verhält es sich anders. Diese kann bei demselben Anfangs- und Endzustande ebenso verschieden sein, wie die äusseren Einflüsse, unter denen der Körper während der Zustandsänderungen stehen kann.

Betrachten wir nun die bei einer Zustandsänderung gethane innere und äussere Arbeit zusammen, so können sich beide, wenn

sie von entgegengesetzten Vorzeichen sind, theilweise gegenseitig aufheben, und dem Reste muss dann die gleichzeitig eintretende Aenderung der Wärmequantität äquivalent sein. Für die Rechnung aber kommt es auf dasselbe hinaus, wenn man für jede von beiden einzeln eine äquivalente Wärmeänderung annimmt. Sei daher Q die ganze Wärmemenge, welche man einem Körper, während er auf einem bestimmten Wege aus einem Zustande in einen andern übergeht, mittheilen muss (wobei eine entzogene Wärmemenge als mitgetheilte negative Wärmemenge gerechnet wird), so zerlegen wir diese in drei Theile, von denen der erste die Vermehrung der wirklich in dem Körper vorhandenen Wärme, der zweite die zu innerer und der dritte die zu äusserer Arbeit verbrauchte Wärme begreift. Von dem ersten Theile gilt dasselbe, was schon vom zweiten gesagt ist, dass er von der Art, wie die Veränderung stattgefunden hat, unabhängig ist, und wir können daher beide Theile zusammen durch eine Function U darstellen, von der wir, auch wenn wir sie sonst noch nicht näher kennen, wenigstens soviel im Voraus wissen, dass sie durch den Anfangs- und Endzustand des Körpers vollkommen bestimmt ist. Der dritte Theil dagegen, das Aequivalent der äusseren Arbeit, kann, wie diese selbst, erst dann bestimmt werden, wenn der ganze Weg der Veränderungen gegeben ist. Nennen wir die äussere Arbeit W , und das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit A , so ist der Werth des dritten Theiles $A \cdot W$, und wir erhalten daher als Ausdruck des ersten Hauptsatzes folgende Gleichung:

$$(I.) \quad Q = U + A \cdot W.$$

Für eine solche Reihe von Veränderungen, durch welche der Körper schliesslich wieder in seinen Anfangszustand zurückgelangt, und welche wir im Folgenden kurz unter dem Namen eines *Kreisprocesses* zusammenfassen wollen, ist $U = 0$, und die vorige Gleichung geht daher über in:

$$(1) \quad Q = A \cdot W.$$

Um die Gleichung (I.) in speciellere Eormen zu bringen, in welchen sie bestimmte Eigenschaften der Körper ausdrückt, müssen wir über die fremden Einflüsse, unter denen der Körper steht, specielle Annahmen machen. Wir wollen als eine solche Annahme die wählen, dass die einzige wirksame fremde Kraft, oder wenigstens die einzige, welche bei der Bestimmung der Arbeit Berücksichtigung verdient, ein äusserer Druck sei, und dass die-

ser, wie es bei flüssigen und luftförmigen Körpern, wenn keine anderen fremden Kräfte mitwirken, immer der Fall ist, und bei festen Körpern wenigstens der Fall sein kann, an allen Punkten der Oberfläche gleich stark, und überall normal gegen die Oberfläche gerichtet ist. Unter dieser Bedingung braucht man nämlich zur Bestimmung der äusseren Arbeit nicht die Gestaltveränderungen des Körpers, und seine Ausdehnung oder Zusammenziehung nach einzelnen verschiedenen Richtungen, sondern nur seine Volumenveränderung im Ganzen zu betrachten. Ferner wollen wir noch annehmen, dass der Druck sich immer nur ganz allmählig ändert, so dass er in jedem Augenblicke von der ihm entgegenwirkenden Ausdehnungskraft des Körpers nur so wenig verschieden ist, dass beide in der Rechnung als gleich zu setzen sind. Dann bildet der Druck eine Eigenschaft des Körpers selbst, welche aus seinen übrigen gleichzeitigen Eigenschaften bestimmt werden kann.

Wir können im Allgemeinen unter den angegebenen Umständen den Druck, sowie überhaupt den Zustand des Körpers, soweit er hier in Betracht kommt, als bestimmt ansehen, wenn seine Temperatur t und sein Volumen v gegeben sind. Diese beiden Grössen wollen wir daher als die unabhängigen Veränderlichen wählen, und uns den Druck p und ebenso die in der Gleichung (I.) vorkommende Grösse U als Functionen von ihnen dargestellt denken. Wenn nun t und v um dt und dv wachsen, so lässt sich die dabei geschehende äussere Arbeit leicht angeben. Wächst die Temperatur ohne Volumenveränderung, so hat dieses keine äussere Arbeit zur Folge; wächst dagegen das Volumen um dv , so wird dabei, wenn wir Glieder von höherer als erster Ordnung in Bezug auf die Differentiale vernachlässigen, die Arbeit $p dv$ gethan. Die während des gleichzeitigen Wachsens von t und v gethane Arbeit ist daher ebenfalls

$$dW = p dv,$$

und wenn man dieses auf die Gleichung (I.) anwendet, so erhält man:

$$(2) \quad dQ = dU + A.p dv.$$

Diese Gleichung kann wegen des Gliedes $A.p dv$ erst dann integrirt werden, wenn eine Relation zwischen t und v gegeben wird, mittelst deren sich t als Function von v , und somit auch p

als Function von v allein darstellen lässt¹⁾, und diese Relation ist es dann, welche, wie es oben gefordert wurde, den Weg der Veränderungen angiebt.

Aus dieser Gleichung lässt sich noch die unbekannt Function U eliminiren. Schreibt man sie nämlich in folgender Form:

$$\frac{dQ}{dt} dt + \frac{dQ}{dv} dv = \frac{dU}{dt} dt + \left(\frac{dU}{dv} + A.p \right) dv \text{ } ^2).$$

so sieht man leicht, dass sie sich in folgende zwei Gleichungen zerlegen lässt:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} &= \frac{dU}{dt} \\ \frac{dQ}{dv} &= \frac{dU}{dv} + A.p. \end{aligned}$$

Von diesen beiden Gleichungen soll die erstere nach v und die letztere nach t differentiirt werden. Dabei gilt für U der bekannte Satz, dass, wenn eine Function von zwei unabhängigen Veränderlichen nacheinander nach beiden differentiirt wird, die Reihenfolge, in welcher dieses geschieht, gleichgültig ist. Auf die Grösse Q dagegen findet dieser Satz keine Anwendung, und bei

¹⁾ [Da nämlich dU für sich ein vollständiges Differential ist, so muss, wenn die ganze rechte Seite ein vollständiges Differential sein soll, die Grösse $A.p.dv$ für sich ebenfalls ein vollständiges Differential sein, was nur dann der Fall ist, wenn p sich als Function von v allein darstellen lässt. 1864.]

²⁾ [Ich habe in dieser und den folgenden Abhandlungen die Schreibweise der partiellen Differentialcoefficienten etwas anders gewählt, wie in Abhandlung I., indem ich die Klammern, welche dort der grösseren Deutlichkeit wegen angewandt sind, um die partiellen Differentialcoefficienten als solche kenntlich zu machen, hier fortgelassen habe, weil, wie in der Einleitung erwähnt wurde, auch ohne die Klammern kein Missverständnis möglich ist. Dieselbe vereinfachte Schreibweise ist auch in dem vorliegenden erneuten Abdrucke angewandt, um selbst die äussere Form der Abhandlungen unverändert zu lassen. Es würde freilich hier, wo die von mir zu verschiedenen Zeiten geschriebenen Abhandlungen in einem Bande zusammengedruckt sind, für den Leser bequemer gewesen sein, wenn eine und dieselbe Schreibweise durchgängig beibehalten wäre, indessen ist jeder Mathematiker so sehr daran gewöhnt, für die partiellen Differentialcoefficienten bald diese bald jene Schreibweise angewandt zu sehen, dass der Unterschied vielleicht kaum beachtet werden wird, und jedenfalls auf die Verständlichkeit und die Vergleichbarkeit der in den verschiedenen Abhandlungen vorkommenden Gleichungen keinen nachtheiligen Einfluss üben kann. 1864.]

ihr muss daher eine solche Bezeichnungsart gewählt werden, dass sich daraus die Reihenfolge der Differentiationen erkennen lässt, wie es in den folgenden Gleichungen geschehen ist:

$$\frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) = \frac{d^2 U}{dt dv}$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) = \frac{d^2 U}{dt dv} + A \cdot \frac{dp}{dt}.$$

Durch Subtraction dieser beiden Gleichungen von einander erhält man die gesuchte von U befreite Gleichung:

$$(3) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) = A \cdot \frac{dp}{dt}.$$

Die Gleichungen (2) und (3) kann man nun noch weiter specialisiren, indem man sie auf bestimmte Körperclassen anwendet. Für zwei der wichtigsten Fälle, nämlich für die permanenten Gase und die Dämpfe im Maximum der Dichtigkeit habe ich diese speciellere Anwendung in meiner früheren Abhandlung ausgeführt, und ich will daher hier nicht weiter darauf eingehen, sondern wende mich jetzt zum zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie.

Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen.

Der Carnot'sche Satz, nachdem er mit dem ersten Hauptsatze in Einklang gebracht ist, drückt eine Beziehung zwischen zwei Arten von Verwandlungen aus, nämlich der Verwandlung von Wärme in Arbeit und dem Uebergange von Wärme aus einem wärmeren in einen kälteren Körper, welchen wir als eine Verwandlung von Wärme von höherer Temperatur in solche von niedriger Temperatur bezeichnen können. Er lässt sich in seiner bisherigen Form etwa folgendermaassen aussprechen. *In allen Fällen, wo eine Wärmemenge in Arbeit verwandelt wird, und der diese Verwandlung vermittelnde Körper sich schliesslich wieder in seinem Anfangszustande befindet, muss zugleich eine andere Wärmemenge aus einem wärmeren in einen kälteren Körper übergehen, und die Grösse der letzteren Wärmemenge im Verhältniss zur ersteren ist nur von den Temperaturen der beiden Körper, zwischen welchen sie übergeht, und nicht von der Art des vermittelnden Körpers abhängig.*

Bei der Ableitung dieses Satzes ist aber ein zu einfacher Process zu Grunde gelegt, bei dem nur zwei Körper vorkommen,

welche Wärme verlieren oder empfangen, und es ist daher in ihm stillschweigend vorausgesetzt, dass die in Arbeit verwandelte Wärme aus einem derselben beiden Körper herstamme, zwischen denen auch der Wärmeübergang stattfindet. Indem auf diese Weise über die Temperatur der in Arbeit verwandelten Wärme im Voraus eine bestimmte Annahme gemacht ist, so ist dadurch der Einfluss, welchen eine Aenderung dieser Temperatur auf das Verhältniss der beiden Wärmemengen ausübt, verdeckt, und der Satz ist also in der obigen Form unvollständig.

Die Bestimmung dieses Einflusses lässt sich zwar ohne bedeutende Schwierigkeit dadurch erreichen, dass man den Satz in jener beschränkten Form mit dem ersten Hauptsatze in Verbindung bringt, und man könnte daher durch Hinzufügung des so gewonnenen Resultates den Satz nachträglich vervollständigen; indessen würde das Ganze durch diesen Umweg an Klarheit und Uebersichtlichkeit verlieren, und ich halte es daher für zweckmässiger, die allgemeinere Form des Satzes unmittelbar aus demselben Grundsätze abzuleiten, welchen ich schon in meiner früheren Abhandlung zum Beweise des veränderten Carnot'schen Satzes angewandt habe.

Dieser Grundsatz, auf welchem die ganze folgende Entwicklung beruht, lautet: *es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Aenderung eintritt* ¹⁾. Er wird

¹⁾ [Man kann den Grundsatz kürzer so aussprechen: *die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen*, in welcher Fassung aber die Worte „von selbst“ noch einer Erläuterung bedürfen. Ihr Sinn wird zwar durch die im weiteren Verlaufe dieser Abhandlung vorkommenden Auseinandersetzungen hinlänglich klar, aber ich halte es doch für zweckmässig, schon hier einige Worte darüber zu sagen, um über die Bedeutung und Tragweite des Satzes keinen Zweifel zu lassen.

Zunächst soll in dem Satze ausgedrückt sein, dass bei dem unmittelbaren Wärmeaustausche zwischen zwei Körpern, wie er durch Leitung und Strahlung stattfindet, der wärmere Körper von dem kälteren niemals mehr Wärme erhält, als er ihm mittheilt. Der Satz soll aber nicht blos für diese, sondern auch für alle anderen Vorgänge gelten, durch welche ein Wärmeübergang zwischen Körpern von verschiedenen Temperaturen veranlasst werden kann, unter welchen Vorgängen besonders die hervorzuheben sind, wo der Wärmeaustausch durch einen oder mehrere veränderliche Körper vermittelt wird, welche bei ihren Zustandsänderungen bald Wärme aus einem Körper aufnehmen, bald Wärme an einen anderen Körper abgeben.

durch Alles, was wir über den Wärmeaustausch zwischen Körpern von verschiedener Temperatur wissen, bestätigt, indem die Wärme überall das Bestreben zeigt, bestehende Temperaturdifferenzen auszugleichen, und daher umgekehrt aus den wärmeren Körpern in die kälteren überzugehen, und man wird ihn daher wohl ohne Weiteres als richtig zugeben.

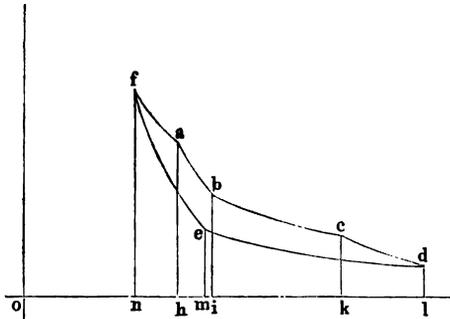
Wir wollen wieder für die erste Auseinandersetzung den bekannten von Carnot ersonnenen und von Clapeyron graphisch dargestellten Process benutzen, nur mit dem Unterschiede, dass wir ausser den zwei Körpern, zwischen denen der Wärmeübergang stattfindet, noch einen dritten von beliebiger Temperatur annehmen, welcher die in Arbeit verwandelte Wärme hergiebt. Da es sich zunächst nur um ein Beispiel handelt, so wollen wir als veränderlichen Körper einen solchen wählen, dessen Verän-

Wenn man die Resultate solcher Vorgänge näher betrachtet, so findet man, dass es vorkommen kann, dass einerseits Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übertragen wird, und andererseits in demselben Prozesse eine andere Wärmemenge aus einem wärmeren in einen kälteren Körper übertragen wird, während im Uebrigen keine bleibende Veränderung eintritt. In diesem Falle hat man es nicht mit einem einfachen Wärmeübergange aus einem kälteren in einen wärmeren Körper, oder, wie man kürzer sagen kann, mit einem *aufsteigenden* Wärmeübergange zu thun, sondern mit zwei zusammengehörigen Wärmeübergängen von entgegengesetztem Sinne, einem aufsteigenden und einem absteigenden, welche sich *gegenseitig compensiren*. Ferner kann es vorkommen, dass ein aufsteigender Wärmeübergang zwar nicht mit einem in demselben Prozesse stattfindenden absteigenden Wärmeübergange verbunden ist, dass aber statt dessen eine andere bleibende Veränderung eintritt, welche die *Eigenthümlichkeit* hat, dass sie nicht rückgängig werden kann, ohne entweder durch eine neue bleibende Veränderung von ähnlicher Art ersetzt zu werden, oder einen absteigenden Wärmeübergang zu veranlassen. In diesem Falle kann man sagen, dass der aufsteigende Wärmeübergang zwar nicht unmittelbar aber doch mittelbar mit einem absteigenden Wärmeübergange verbunden ist, und jene bleibende Veränderung, welche die Stelle des letzteren vertritt, kann als *Compensation* des aufsteigenden Wärmeüberganges angesehen werden.

Auf diese *Compensationen* nun bezieht sich der Grundsatz, und man kann ihn unter Zuziehung dieses Begriffes folgendermaassen aussprechen: *ein Wärmeübergang aus einem kälteren in einen wärmeren Körper kann nie ohne Compensation stattfinden*. Die Worte „ohne Compensation“ drücken dasselbe aus, was in der vorher erwähnten Fassung des Satzes mit den Worten „von selbst“, und in der im Texte stehenden Fassung mit den Worten „wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Aenderung eintritt“ gemeint ist. 1864.]

derungen nach möglichst einfachen Gesetzen geschehen, was besonders bei permanenten Gasen der Fall ist ¹⁾. Es sei daher eine Quantität eines permanenten Gases mit der Temperatur t und dem Volumen v gegeben. Das Volumen sei in der nebenstehenden Fig. 7 durch die Abscisse oh , und der diesem Volumen und der

Fig. 7.



Temperatur t entsprechende Druck, welchen das Gas ausübt, durch die Ordinate ha dargestellt. Mit diesem Gase werden der Reihe nach folgende Veränderungen vorgenommen.

1. Man bringt das Gas von der Temperatur t auf eine andere

Temperatur t_1 , die beispielsweise niedriger als t sein mag, und zwar dadurch, dass man es in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle, so dass es weder Wärme aufnehmen noch abgeben kann, sich ausdehnen lässt. Die Abnahme des Druckes, welche durch die gleichzeitige Volumenzunahme und Temperaturabnahme bedingt wird, sei durch die Curve ab dargestellt, so dass, wenn die Temperatur des Gases bis t_1 gesunken ist, sein Volumen und sein Druck in oi und ib übergegangen sind.

2. Man setzt das Gas mit einem Körper K_1 von der Temperatur t_1 in Verbindung, und lässt es dann sich noch weiter ausdehnen, wobei ihm alle durch die Ausdehnung verschwindende Wärme von dem Körper wieder ersetzt wird. Von dem letzteren sei angenommen, dass seine Temperatur wegen seiner Grösse oder aus irgend einem anderen Grunde durch diese Wärmeabgabe nicht merklich erniedrigt wird, und daher als constant zu betrachten ist. Dann behält auch das Gas während der Ausdeh-

¹⁾ [Man wird leicht sehen, dass alles, was hier beispielsweise von einem Gase gesagt ist, im Wesentlichen auch von jedem anderen Körper, dessen Zustand durch seine Temperatur und sein Volumen bestimmt ist, gesagt werden kann. Nur ist natürlich die Gestalt der Curven, welche die Abnahme des Druckes mit zunehmendem Volumen darstellen, bei verschiedenen Körpern verschieden, so dass das Aussehen der Figur von der Wahl des Körpers abhängt. 1864.]

nung diese constante Temperatur, und die Druckabnahme wird daher durch ein Stück einer gleichseitigen Hyperbel bc dargestellt. Die hierbei von K_1 abgegebene Wärmemenge heisse Q_1 .

3. Man trennt das Gas von dem Körper K_1 , und lässt es, ohne dass es Wärme aufnehmen oder abgeben kann, sich noch weiter ausdehnen, bis seine Temperatur von t_1 auf t_2 gesunken ist. Die hierbei stattfindende Druckabnahme sei durch die Curve cd dargestellt, welche von derselben Natur ist, wie ab .

4. Man setzt das Gas mit einem Körper K_2 von der constanten Temperatur t_2 in Verbindung und drückt es dann zusammen, wobei es alle in ihm entstehende Wärme dem Körper K_2 mittheilt. Diese Zusammendrückung setzt man so lange fort, bis K_2 dieselbe Wärmemenge Q_1 empfangen hat, welche vorher von K_1 abgegeben wurde. Der Druck nimmt hierbei nach der gleichseitigen Hyperbel de zu.

5. Man trennt das Gas von dem Körper K_2 , und drückt es, ohne dass es Wärme aufnehmen oder abgeben kann, noch so lange zusammen, bis seine Temperatur von t_2 auf den ursprünglichen Werth t gestiegen ist, wobei der Druck nach der Curve ef zunimmt. Das Volumen on , in welches das Gas auf diese Weise gebracht wird, ist kleiner als sein ursprüngliches Volumen oh , denn, da bei der Zusammendrückung de der zu überwindende Druck und demgemäss die aufzuwendende äussere Arbeit geringer waren, als die entsprechenden Grössen bei der Ausdehnung bc , so musste dafür, wenn doch dieselbe Wärmemenge Q_1 entstehen sollte, die Zusammendrückung weiter fortgesetzt werden, als nöthig gewesen wäre, wenn die Zusammendrückungen nur die Ausdehnungen hätten aufheben sollen.

6. Man bringt das Gas mit einem Körper K von der constanten Temperatur t in Verbindung und lässt es sich bis zu seinem ursprünglichen Volumen oh ausdehnen, indem ihm K die dabei verschwindende Wärme ersetzt. Die dazu nöthige Wärmemenge heisse Q . Wenn das Gas mit der Temperatur t das Volumen oh erreicht, so muss es auch wieder den ursprünglichen Druck ausüben, und die gleichseitige Hyperbel, welche die letzte Druckabnahme darstellt, muss daher gerade den Punkt a treffen.

Diese sechs Veränderungen bilden zusammen einen *Kreisprocess*, da das Gas sich am Schlusse derselben genau wieder in seinem Anfangszustande befindet. Von den drei Körpern K , K_1 und K_2 , welche bei dem ganzen Vorgange nur in sofern in Be-

tracht kommen, als sie als Wärmequellen oder Wärmereservoir dienen, haben die beiden ersten die Wärmemengen Q und Q_1 verloren, und der letzte die Wärmemenge Q_1 empfangen, was man so aussprechen kann, dass Q_1 aus K_1 in K_2 übergegangen und Q verschwunden ist. Die letztere Wärmemenge muss nach dem, was bei dem ersten Hauptsatze gesagt ist, in äussere Arbeit verwandelt sein. Der Gewinn an äusserer Arbeit, welcher während des Kreisprocesses dadurch entstanden ist, dass der Druck des Gases bei der Ausdehnung grösser, als bei der Zusammendrückung, und daher die positive Arbeit grösser als die negative war, wird, wie man leicht übersieht, durch den Flächeninhalt der geschlossenen Figur $abcdef$ dargestellt. Nennen wir diese Arbeit W , so muss nach Gleichung (1) $Q = A. W$ sein ¹⁾.

Der ganze vorher beschriebene Kreisprocess lässt sich auch in umgekehrter Weise ausführen, indem man zuerst in Verbindung mit dem Körper K statt der vorher geschehenen Ausdehnung fa jetzt die Zusammendrückung af bewirkt, und ebenso, immer unter denselben Umständen, wie vorher die entgegengesetzten Veränderungen, nach einander die Ausdehnungen fe und ed und die Zusammendrückungen dc , cb und ba eintreten lässt. Hierbei werden offenbar von den Körpern K und K_1 die Wärmemengen Q und Q_1 *aufgenommen* und von K_2 die Wärmemenge Q_1 *abgegeben*. Zugleich ist jetzt die negative Arbeit grösser als die positive, so dass der Flächeninhalt der geschlossenen Figur jetzt einen *Verlust* an Arbeit darstellt. Das Resultat des umgekehrten Processes ist also, dass die Wärmemenge Q_1 von K_2 nach K_1 übergeführt, und die Wärmemenge Q durch Arbeit erzeugt und an den Körper K abgegeben ist.

¹⁾ [Der hier beschriebene Kreisprocess unterscheidet sich von dem, welcher in Abhandlung I. S. 27 beschrieben und dort in Fig. 1 graphisch dargestellt wurde, nur dadurch, dass dort nicht drei, sondern nur zwei als Wärmereservoir dienende Körper vorkamen. Wenn man in Bezug auf die Temperatur t des Körpers K die specielle Annahme macht, dass sie gleich der Temperatur t_1 des Körpers K_1 sei, so kann man den Körper K ganz fortlassen, und statt seiner den Körper K_1 anwenden, und erhält dann das Resultat, dass der Körper K_1 im Ganzen die Wärmemenge $Q + Q_1$ abgibt, und der Körper K_2 die Wärmemenge Q_1 empfängt. Es ist dann also zu sagen, dass von der ganzen Wärmemenge, welche der Körper K_1 abgegeben hat, der Theil Q in Arbeit verwandelt und der Theil Q_1 nach dem Körper K_2 übergeführt ist, und ebenso war es in dem früher beschriebenen Prozesse, welcher somit nur als ein specieller Fall des hier beschriebenen zu betrachten ist. 1864.]

Um die gegenseitige Abhängigkeit der beiden gleichzeitig eintretenden Verwandlungen kennen zu lernen, wollen wir zuerst annehmen, dass die Temperaturen der drei Wärmereservoirs dieselben bleiben, aber die Kreisprocesse, durch welche die Verwandlungen bewirkt werden, verschieden seien, indem entweder statt des Gases andere Körper ähnlichen Veränderungen unterworfen werden, oder auch Kreisprocesse von beliebiger anderer Natur stattfinden, welche nur der Bedingung genügen müssen, dass die drei Körper K , K_1 und K_2 die einzigen sind, welche Wärme empfangen oder abgeben, und ausserdem von den beiden letzten der eine so viel empfängt, als der andere abgibt. Diese verschiedenen Processe können entweder umkehrbar sein, wie der vorher betrachtete, oder nicht, und darnach ändert sich auch das für die Verwandlungen geltende Gesetz. Indessen lässt sich die Aenderung, welche das Gesetz für die nicht umkehrbaren Processe erleidet, leicht nachträglich hinzufügen, und wir wollen uns daher vorläufig auf die Betrachtung der *umkehrbaren* Kreisprocesse beschränken.

Für diese lässt sich aus dem obigen Grundsatz beweisen, dass die von K_1 nach K_2 übertragene Wärmemenge Q_1 zu der in Arbeit verwandelten Q bei allen in demselben Verhältniss stehen muss. Gäbe es nämlich zwei solche Processe, bei denen, wenn Q in beiden gleich genommen wird, Q_1 verschieden wäre, so könnte man nach einander den einen, bei welchem Q_1 kleiner wäre, direct, und den anderen umgekehrt ausführen. Dann würde die Wärmemenge Q , welche durch den ersten Process in Arbeit verwandelt wäre, durch den zweiten wieder in Wärme verwandelt und an den Körper K zurückgegeben werden, und auch im Uebrigen würde sich am Schlusse Alles wieder in dem ursprünglichen Zustande befinden, nur dass mehr Wärme von K_2 nach K_1 als in umgekehrter Richtung übergeführt wäre. Es hätte also im Ganzen ein Wärmeübergang von dem kälteren Körper K_2 nach dem wärmeren K_1 stattgefunden, der durch nichts compensirt wäre, — was dem Grundsatz widerspricht.

Von den beiden in einem solchen umkehrbaren Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen, kann jede die andere, wenn diese im entgegengesetzten Sinne genommen wird, ersetzen, so dass, wenn eine Verwandlung der einen Art stattgefunden hat, diese wieder rückgängig werden, und dafür eine Verwandlung der anderen Art eintreten kann, ohne dass dazu irgend eine sonstige

bleibende Veränderung nöthig ist. Sei z. B. auf irgend eine Weise die Wärmemenge Q aus Arbeit entstanden und von dem Körper K aufgenommen, so kann man sie durch den beschriebenen Kreisprocess dem Körper K wieder entziehen, und in Arbeit zurück verwandeln, aber es geht dafür die Wärmemenge Q_1 von dem Körper K_1 zu K_2 über; oder sei die Wärmemenge Q_1 vorher von K_1 zu K_2 übergegangen, so kann man diese wieder nach K_1 zurückschaffen, wenn man dafür die Wärmemenge Q von der Temperatur des Körpers K aus Arbeit entstehen lässt.

Man sieht also, dass diese beiden Verwandlungsarten als Vorgänge von gleicher Natur zu betrachten sind, und wir wollen zwei Verwandlungen, die sich in der erwähnten Weise gegenseitig ersetzen können, *äquivalent* nennen. Es kommt nun darauf an, das Gesetz zu finden, nach welchem man die Verwandlungen als mathematische Grössen darstellen muss, damit sich die Aequivalenz zweier Verwandlungen aus der Gleichheit ihrer Werthe ergibt. Der so bestimmte mathematische Werth einer Verwandlung möge ihr *Aequivalenzwerth* heissen.

Was zunächst den Sinn anbetrifft, in welchem jede Verwandlungsart als positiv zu rechnen ist, so kann man diesen bei der einen willkürlich wählen, bei der anderen aber ist er dadurch gleich mit bestimmt, indem man offenbar eine solche Verwandlung als positiv annehmen muss, welche einer positiven Verwandlung der anderen Art äquivalent ist. Wir wollen im Folgenden *die Verwandlung aus Arbeit in Wärme, und demgemäss den Uebergang von Wärme von höherer zu niederer Temperatur als positive Verwandlungen rechnen* ¹⁾.

In Bezug auf die Grösse der Aequivalenzwerthe ist zunächst klar, dass der Werth einer Verwandlung aus Arbeit in Wärme der Menge der entstandenen Wärme proportional sein muss, und ausserdem nur noch von ihrer Temperatur abhängen kann. Man kann also den Aequivalenzwerth der Entstehung der Wärmemenge Q von der Temperatur t aus Arbeit ganz allgemein durch den Ausdruck

$$Q \cdot f(t)$$

darstellen, worin $f(t)$ eine für alle Fälle gleiche Temperatur-

¹⁾ [Wodurch sich diese Wahl des positiven und negativen Sinnes vor der entgegengesetzten empfiehlt, kann erst später, nachdem die über die Verwandlungen geltenden Sätze mitgetheilt sind, klar werden. 1864.]

function ist. Wenn in dieser Formel Q negativ wird, so wird dadurch ausgedrückt, dass die Wärmemenge Q nicht aus Arbeit in Wärme, sondern aus Wärme in Arbeit verwandelt ist. Ebenso muss der Werth des Ueberganges der Wärmemenge Q von der Temperatur t_1 zur Temperatur t_2 der übergelassenen Wärmemenge proportional sein, und kann ausserdem nur noch von den beiden Temperaturen abhängen. Wir können ihn also allgemein durch den Ausdruck

$$Q \cdot F(t_1, t_2)$$

darstellen, worin $F(t_1, t_2)$ ebenfalls eine für alle Fälle gleiche Function der beiden Temperaturen ist, welche wir zwar noch nicht näher kennen, von der aber soviel im Voraus klar ist, dass sie durch Verwechslung der beiden Temperaturen ihr Vorzeichen umkehren muss, ohne ihren numerischen Werth zu ändern, so dass man setzen kann:

$$(4) \quad F(t_2, t_1) = -F(t_1, t_2).$$

Um diese beiden Ausdrücke mit einander in Beziehung zu bringen, haben wir die Bedingung, dass in jedem umkehrbaren Kreisprocesse der oben angegebenen Art die beiden darin vorkommenden Verwandlungen gleich gross, aber von entgegengesetzten Vorzeichen sein müssen, so dass ihre algebraische Summe Null ist. Wählen wir also zunächst den Process, welcher beispielsweise für ein Gas oben vollständig beschrieben ist, so wurde dabei die Wärmemenge Q von der Temperatur t in Arbeit verwandelt, was als Aequivalenzwerth $-Q \cdot f(t)$ giebt, und die Wärmemenge Q_1 von der Temperatur t_1 zu t_2 übergeführt, was als Aequivalenzwerth $Q_1 \cdot F(t_1, t_2)$ giebt, und es muss also die Gleichung

$$(5) \quad -Q \cdot f(t) + Q_1 \cdot F(t_1, t_2) = 0$$

gelten. Denken wir uns nun einen eben solchen Process umgekehrt ausgeführt, und zwar in der Weise, dass die Körper K_1 und K_2 und die zwischen ihnen übergelassene Wärmemenge Q_1 dieselben bleiben, wie vorher, aber für den Körper K von der Temperatur t ein anderer Körper K' von der Temperatur t' angewandt wird, und nennen wir die in diesem Falle durch Arbeit erzeugte Wärmemenge Q' , so haben wir, entsprechend der vorigen, die Gleichung:

$$(6) \quad Q' \cdot f(t') + Q_1 \cdot F(t_2, t_1) = 0.$$

Durch Addition dieser beiden Gleichungen unter Berücksichtigung von (4) ergibt sich:

$$(7) \quad - Q \cdot f(t) + Q' \cdot f(t') = 0.$$

Sieht man nun, was natürlich gestattet ist, diese beiden nach einander ausgeführten Kreisprocesse zusammen als Einen Kreisprocess an, so kommen in diesem die beiden Wärmeübergänge zwischen K_1 und K_2 nicht mehr in Betracht, da sie sich gerade gegenseitig aufgehoben haben, und es bleiben also nur die Verwandlung der von K abgegebenen Wärmemenge Q in Arbeit, und die Entstehung der von K' aufgenommenen Wärmemenge Q' aus Arbeit übrig. Diese beiden Verwandlungen von *gleicher* Art können aber auch so zerlegt und zusammengesetzt werden, dass sie wieder als zwei Verwandlungen von *verschiedener* Art erscheinen. Hält man nämlich einfach an der Thatsache fest, dass der eine Körper K die Wärmemenge Q verloren und der andere K' die Menge Q' empfangen hat, so kann man den Theil, welcher in beiden Mengen gemeinsam vorkommt, ohne Weiteres als von K zu K' übergeführt betrachten, und braucht nur für den übrigen Theil, um welchen die eine Menge grösser ist als die andere, die Verwandlung aus Arbeit in Wärme oder umgekehrt als solche zu berücksichtigen. Sei z. B. die Temperatur t' höher als t , so hat der auf diese Weise angenommene Wärmeübergang die Richtung vom kälteren zum wärmeren Körper, und ist somit negativ. Demnach muss die andere Verwandlung positiv, also eine Verwandlung aus Arbeit in Wärme sein, woraus folgt, dass die von K' empfangene Wärmemenge Q' grösser, als die von K abgegebene Q ist. Zerlegen wir nun Q' in die beiden Theile

$$Q \text{ und } Q' - Q,$$

so ist der erstere die von K zu K' übergeführte, und der letztere die aus Arbeit entstandene Wärmemenge.

Bei dieser Auffassungsweise erscheint der Doppelprocess als ein Process von derselben Art, wie die beiden einfachen, aus denen er besteht, denn der Umstand, dass die entstehende Wärme nicht von einem dritten Körper, sondern von einem derjenigen beiden Körper aufgenommen wird, zwischen denen der Wärmeübergang stattfindet, macht keinen wesentlichen Unterschied, da die Temperatur der entstehenden Wärme beliebig ist, und daher auch denselben Werth haben kann, wie die Temperatur eines jener beiden Körper, in welchem Falle der dritte Körper überflüs-

sig ist. Es muss daher für die beiden Wärmemengen Q und $Q' - Q$ eine Gleichung von derselben Form gelten wie (6), nämlich:

$$(Q' - Q) \cdot f(t') + Q \cdot F(t, t') = 0.$$

Eliminirt man hieraus vermittelst (7) die Grösse Q' , und hebt dann die Grösse Q fort, so erhält man die Gleichung

$$(8) \quad F(t, t') = f(t') - f(t),$$

durch welche, da die Temperaturen t und t' willkürlich sind, die für die zweite Verwandlungsart geltende Function von zwei Temperaturen ganz allgemein auf die für die erste Art geltende Function von Einer Temperatur zurückgeführt ist.

Für die letztere Function wollen wir zur Abkürzung ein einfacheres Zeichen einführen. Dabei ist es aber aus einem Grunde, der später ersichtlich werden wird, zweckmässig, nicht die Function selbst, sondern ihren reciproken Werth durch das neue Zeichen darzustellen. Wir wollen daher setzen:

$$(9) \quad f(t) = \frac{1}{T},$$

so dass nun T die unbekannte Temperaturfunction ist, welche in den Aequivalenzwerthen vorkommt. Wenn von dieser Function besondere Werthe auszudrücken sind, welche den Temperaturen t_1, t_2 etc. entsprechen, so soll dieses einfach dadurch geschehen, dass die Indices an T selbst geschrieben werden, also T_1, T_2 etc.

Hiernach lässt sich der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, welchen man, wie ich glaube, in dieser Form passend den *Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen* nennen kann, folgendermaassen aussprechen.

Nennt man zwei Verwandlungen, welche sich, ohne dazu eine sonstige bleibende Veränderung zu erfordern, gegenseitig ersetzen können, äquivalent, so hat die Entstehung der Wärmemenge Q von der Temperatur t aus Arbeit den Aequivalenzwerth

$$\frac{Q}{T},$$

und der Uebergang der Wärmemenge Q von der Temperatur t_1 zur Temperatur t_2 den Aequivalenzwerth

$$Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

worin T eine von der Art des Processes, durch welchen die Verwandlung geschieht, unabhängige Temperaturfunction ist.

Schreibt man den letzteren Ausdruck in der Form

$$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1},$$

so sieht man, dass der Uebergang der Wärmemenge Q von der Temperatur t_1 zur Temperatur t_2 denselben Aequivalenzwerth hat, wie eine doppelte Verwandlung der ersten Art, nämlich die Verwandlung der Menge Q aus Wärme von der Temperatur t_1 in Arbeit und aus Arbeit in Wärme von der Temperatur t_2 . Eine Erörterung der Frage, in wie weit diese äussere Uebereinstimmung in dem Wesen der Vorgänge selbst begründet ist, würde hier nicht am Orte sein ¹⁾; jedenfalls aber kann man bei der mathematischen Bestimmung des Aequivalenzwerthes jeden Wärmeübergang, gleichgültig wie er geschehen ist, als eine solche Combination von zwei entgegengesetzten Verwandlungen der ersten Art betrachten.

Durch diese Regel wird es leicht, für jeden noch so complicirten Kreisprocess, in welchem beliebig viele Verwandlungen der beiden Arten vorkommen, den mathematischen Ausdruck abzuleiten, welcher den Gesamtwertth aller dieser Verwandlungen darstellt. Hiernach braucht man nämlich bei einer Wärmemenge, welche ein Wärmereservoir empfängt, nicht erst zu untersuchen, welcher Theil davon aus Arbeit entstanden, und wo der übrige Theil hergekommen ist, sondern kann statt dessen bei allen in dem Kreisprocesse vorkommenden Wärmereservoirien jede empfangene Wärmemenge im Ganzen als aus Arbeit entstanden, und jede abgegebene als in Arbeit verwandelt in Rechnung bringen. Nehmen wir also an, dass die verschiedenen als Wärmereservoir dienenden Körper K_1, K_2, K_3 etc. mit den Temperaturen t_1, t_2, t_3 etc. während des Processes die Wärmemengen Q_1, Q_2, Q_3 etc. empfangen haben, wobei abgegebene Wärmemengen als empfangene negative Wärmemengen gerechnet werden, so wird der Gesamtwertth aller Verwandlungen, welcher mit N bezeichnet werden möge, durch folgende algebraische Summe dargestellt:

$$N = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \text{etc.}$$

oder, wenn wir die Summe durch ein Summenzeichen andeuten:

¹⁾ [In einer der nachfolgenden Abhandlungen kommt dieser Gegenstand wieder zur Sprache. 1864.]

$$(10) \quad N = \sum \frac{Q}{T}.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Temperaturen der Körper K_1, K_2, K_3 etc. constant, oder wenigstens so nahe constant seien, dass ihre Aenderungen vernachlässigt werden können. Wenn aber einer der Körper entweder durch die Aufnahme der Wärmemenge Q selbst, oder aus irgend einem anderen Grunde seine Temperatur während des Processes so bedeutend ändert, dass diese Aenderung Berücksichtigung erfordert, so muss man für jedes aufgenommene Wärmeelement dQ die Temperatur anwenden, welche der Körper bei seiner Aufnahme gerade hat, wodurch natürlich eine Integration nöthig wird. Nehmen wir der Allgemeinheit wegen an, dass dieser Umstand bei allen Körpern stattfindet, so erhält die vorige Gleichung folgende Gestalt:

$$(11) \quad N = \int \frac{dQ}{T},$$

worin das Integral auf alle von den verschiedenen Körpern aufgenommenen Wärmemengen zu beziehen ist.

Wenn der angewandte Kreisprocess *umkehrbar* ist, so lässt sich, wie zusammengesetzt er auch sei, ebenso wie für die früher betrachteten einfachen Prozesse beweisen, dass die darin vorkommenden Verwandlungen sich gegenseitig gerade aufheben müssen, so dass ihre algebraische Summe Null ist.

Wäre dieses nämlich nicht der Fall, so denke man sich alle vorkommenden Verwandlungen in zwei Theile getheilt, von denen der erste die algebraische Summe Null giebt, der zweite dagegen aus lauter Verwandlungen von gleichen Vorzeichen besteht. Die Verwandlungen des ersten Theiles müssen sich durch eine endliche oder unendliche Anzahl von einfachen Kreisprocessen rückgängig machen lassen ¹⁾, so dass also nur die Verwandlungen des

¹⁾ [Unter einem einfachen Kreisprocesse ist hier ein solcher verstanden, wie er oben beschrieben wurde, in welchem eine Wärmemenge in Arbeit verwandelt wird oder aus Arbeit entsteht, und eine zweite Wärmemenge aus einem Körper in einen anderen übertragen wird. Es lässt sich nun leicht einsehen, dass jede zwei Verwandlungen, deren algebraische Summe Null ist, sich durch einen oder zwei einfache Kreisprocesses rückgängig machen lassen.

Seien erstens die beiden gegebenen Verwandlungen von verschiedener Art, sei z. B. die Wärmemenge Q von der Temperatur t in Arbeit verwandelt, und die Wärmemenge Q_1 aus einem Körper K_1 von der Tempe-

zweiten Theiles ohne irgend eine sonstige Veränderung übrig bleiben. Wären nun diese Verwandlungen *negativ*, also Verwandlungen aus Wärme in Arbeit und Wärmeübergänge von niederer zu

ratur t_1 in einen Körper K_2 von der Temperatur t_2 übertragen (wobei wir, weil die hier beabsichtigte Auseinandersetzung dadurch erleichtert wird, unter Q und Q_1 die absoluten Werthe der Wärmemengen verstehen wollen, so dass der Sinn der Verwandlungen äusserlich durch + und - Zeichen angedeutet werden muss), und sei angenommen, dass die Grössen der beiden Wärmemengen unter einander in der Beziehung stehen, dass man folgende Gleichung habe:

$$-\frac{Q}{T} + Q_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 0.$$

Dann denke man sich den oben beschriebenen Kreisprocess in umgekehrter Weise ausgeführt, wodurch die Wärmemenge Q von der Temperatur t aus Arbeit entsteht, und eine andere Wärmemenge aus dem Körper K_2 in den Körper K_1 übertragen wird. Diese letztere Wärmemenge muss dann gerade die in der vorigen Gleichung stehende Wärmemenge Q_1 sein, und die gegebenen Verwandlungen sind somit rückgängig gemacht.

Sei ferner eine Verwandlung aus Arbeit in Wärme und eine aus Wärme in Arbeit gegeben, sei z. B. die Wärmemenge Q von der Temperatur t durch Arbeit erzeugt, und die Wärmemenge Q' von der Temperatur t' in Arbeit verwandelt, und stehen diese beiden in der Beziehung zu einander, dass man habe:

$$\frac{Q}{T} - \frac{Q'}{T'} = 0.$$

Dann denke man sich zuerst den oben beschriebenen Kreisprocess ausgeführt, wodurch die Wärmemenge Q von der Temperatur t in Arbeit verwandelt, und eine andere Wärmemenge Q_1 aus einem Körper K_1 in einen anderen Körper K_2 übertragen wird. Darauf denke man sich einen zweiten Kreisprocess in umgekehrter Weise ausgeführt, in welchem die zuletzt genannte Wärmemenge Q_1 wieder von K_2 nach K_1 zurücktransportirt werde, und ausserdem eine Wärmemenge von der Temperatur t' aus Arbeit entstehe. Diese Verwandlung aus Arbeit in Wärme muss dann, abgesehen vom Vorzeichen, der vorigen Verwandlung aus Wärme in Arbeit äquivalent sein, da sie beide einem und demselben Wärmeübergange äquivalent sind. Die aus Arbeit entstandene Wärmemenge von der Temperatur t' muss daher eben so gross sein, wie die in der vorigen Gleichung stehende Wärmemenge Q' , und die gegebenen Verwandlungen sind somit rückgängig gemacht.

Seien endlich zwei Wärmeübergänge gegeben, sei z. B. die Wärmemenge Q_1 aus einem Körper K_1 von der Temperatur t_1 in einen Körper K_2 von der Temperatur t_2 und die Wärmemenge Q_1' aus einem Körper K_2' von der Temperatur t_2' in einen Körper K_1' von der Temperatur t_1' übergegangen, und stehen diese zu einander in der Beziehung, dass man habe:

$$Q_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + Q_1' \left(\frac{1}{T_1'} - \frac{1}{T_2'} \right) = 0.$$

höherer Temperatur, so liessen sich von diesen noch die ersteren durch Verwandlungen der letzteren Art ersetzen¹⁾, und es würden also schliesslich nur Wärmeübergänge von niederer zu höherer Temperatur übrig bleiben, die durch nichts compensirt wären, — was dem obigen Grundsatz widerspricht. Wären ferner jene Verwandlungen *positiv*, so brauchte man nur denselben Process umgekehrt auszuführen, um sie negativ zu machen, und dadurch wieder den vorigen unmöglichen Fall zu erhalten. Daraus folgt, dass der zweite Theil von Verwandlungen überhaupt nicht existiren kann.

Demnach gilt für alle *umkehrbaren Kreisprocesse* als analytischer Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie die Gleichung:

$$(II.) \quad \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Dann denke man sich zwei Kreisprocesse ausgeführt, in deren einem die Wärmemenge Q_1 von K_2 nach K_1 übertragen, und dabei die Wärmemenge Q von der Temperatur t durch Arbeit erzeugt werde, während im zweiten dieselbe Wärmemenge Q wieder in Arbeit verwandelt, und dabei eine andere Wärmemenge von K_1' nach K_2' übertragen werde. Diese andere Wärmemenge muss dann gerade die gegebene Wärmemenge Q_1' sein, und die beiden gegebenen Wärmeübergänge sind somit rückgängig gemacht.

Nehmen wir nun an, es seien nicht blos zwei, sondern beliebig viele Verwandlungen gegeben, deren algebraische Summe Null sei, so kann man diese Verwandlungen jederzeit so zerlegen und combiniren, dass lauter Gruppen von je zwei Verwandlungen, deren algebraische Summe Null ist, entstehen, und jede solche Gruppe von zwei Verwandlungen kann man dann, wie eben gezeigt wurde, durch einen oder zwei einfache Kreisprocesse rückgängig machen. Sollten in dem ursprünglich gegebenen Prozesse stetige Temperaturänderungen vorkommen, so dass man die aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen in Elemente zerlegen muss, so würde dadurch die Anzahl der Gruppen, die zu bilden sind, und demgemäss auch die Anzahl der einfachen Kreisprocesse unendlich gross werden; aber das macht dem Principe nach keinen Unterschied. 1864.]

¹⁾ [Besteht nämlich eine gegebene Verwandlung darin, dass die Wärmemenge Q von der Temperatur t in Arbeit verwandelt ist, so braucht man sich, ebenso, wie es im Texte für den entgegengesetzten Fall schon einmal gesagt wurde, nur den oben beschriebenen einfachen Kreisprocess in umgekehrter Weise ausgeführt zu denken, wobei die Wärmemenge Q von der Temperatur t durch Arbeit erzeugt und zugleich eine andere Wärmemenge Q_1 aus einem Körper K_2 von der Temperatur t_2 in einen Körper K_1 von der höheren Temperatur t_1 übertragen wird. Dadurch wird die gegebene Verwandlung aus Wärme in Arbeit rückgängig gemacht, und durch den Wärmeübergang von K_2 nach K_1 ersetzt. 1864.]

Die Anwendbarkeit dieser Gleichung kann man noch beträchtlich erweitern, wenn man der in ihr vorkommenden Grösse t eine etwas andere Bedeutung giebt. Betrachten wir dazu einen Kreisprocess, der darin besteht, dass ein gegebener Körper eine Reihe von Zustandsänderungen durchmacht, und zuletzt wieder in seinen Anfangszustand zurückkehrt, wobei der Einfachheit wegen angenommen werden soll, dass der Körper stets in allen seinen Theilen dieselbe Temperatur habe, so darf, damit der Process umkehrbar sei, der veränderliche Körper zur Aufnahme oder Abgabe von Wärme immer nur mit solchen Wärmereservoiriren in Verbindung gebracht werden, welche mit ihm gleiche Temperatur haben, denn nur in diesem Falle kann die Wärme auch den umgekehrten Weg gehen. Absolut kann diese Bedingung zwar nicht erfüllt sein, wenn überhaupt eine Bewegung der Wärme eintreten soll, aber man kann sie wenigstens als so nahe erfüllt annehmen, dass die kleinen noch vorhandenen Temperaturunterschiede in der Rechnung zu vernachlässigen sind. In diesem Falle ist es natürlich einerlei, ob die in der Gleichung (II.) vorkommende Grösse t die Temperatur des eben benutzten Wärmereservoirs oder die augenblickliche Temperatur des veränderlichen Körpers darstellt, da beide gleich sind. Hat man aber einmal für t die letztere Bedeutung eingeführt, so ist leicht zu sehen, dass man nun den Wärmereservoiriren beliebige andere Temperaturen beilegen kann, ohne dass dadurch der Ausdruck $\int \frac{dQ}{T}$ irgend eine Aenderung erleidet, welche die Gültigkeit der vorigen Gleichung beeinträchtigen könnte. Da bei dieser Bedeutung von t die einzelnen Wärmereservoirire nicht mehr besonders berücksichtigt zu werden brauchen, so pflegt man auch die Wärmemengen nicht auf sie, sondern auf den veränderlichen Körper zu beziehen, indem man angiebt, welche Wärmemengen der Körper während seiner Veränderungen nach einander aufnimmt oder abgiebt. Rechnet man hierbei wieder die aufgenommenen Wärmemengen als positiv und die abgegebenen als negativ, so nehmen natürlich alle Wärmemengen die entgegengesetzten Vorzeichen an, als wenn man dieselbe Bestimmungsweise bei den Wärmereservoiriren anwendet, da eine von den veränderlichen Körper *aufgenommene* Wärmemenge von einem Wärmereservoir *abgegeben* ist; indessen kann dieser Umstand auf die Gleichung, nach welcher der Werth des ganzen Integrals Null sein soll, keinen Einfluss haben. Es

ergibt sich also aus dieser Betrachtung, dass, wenn man für jede Wärmemenge dQ , welche der Körper während seiner Veränderungen aufnimmt, oder, wenn sie negativ ist, abgibt, die Temperatur in Rechnung bringt, welche er selbst im Momente der Aufnahme oder Abgabe hat, man die Gleichung (II.) anwenden kann, ohne sich darum zu bekümmern, wo die Wärme herkommt oder hingehet, wenn der Process nur im Uebrigen umkehrbar ist.

Die in dieser Bedeutung genommene Gleichung (II.) können wir nun wieder in ähnlicher Weise, wie es mit (I.) geschehen ist, in eine speciellere Form bringen, in welcher sie eine bestimmte Eigenschaft der Körper ausdrückt, und erhalten dann die bekannte Gleichung, welche schon Clapeyron, wenn auch in etwas anderer Gestalt, aus dem Carnot'schen Satze abgeleitet hat¹⁾. Wir nehmen dazu für die Art der Veränderungen ganz dieselben Bedingungen an, unter welchen die Gleichungen (2) und (3) aus (I.) abgeleitet wurden, und welche auch für die Gültigkeit der Gleichung (II.) genügen²⁾. Dann ist der Zustand des Körpers bestimmt durch seine Temperatur t und sein Volumen v , und man kann daher schreiben:

$$dQ = \frac{dQ}{dt} dt + \frac{dQ}{dv} dv.$$

Da nun $\int \frac{dQ}{T}$ nach (II.) immer gleich Null sein muss, so oft t und

¹⁾ *Journ. de l'école polyt. T. 14 und Pogg. Ann. Bd. 59, S. 374.*

²⁾ [Diese Bedingungen bestanden nämlich darin, dass die einzige vorhandene äussere Kraft ein auf die Oberfläche wirkender, überall gleicher und normal gegen die Oberfläche gerichteter Druck sei, und dass dieser Druck in jedem Augenblicke von der Ausdehnungskraft des Körpers nur so wenig verschieden sei, dass beide in der Rechnung als gleich zu setzen sind. Hieraus folgt, dass der veränderliche Körper unter demselben Drucke, unter welchem er sich ausdehnt, auch wieder zusammengedrückt werden kann, und dass also seine Volumenänderungen in umkehrbarer Weise geschehen. Ferner wurde dem veränderlichen Körper im Ganzen eine gewisse Temperatur t zugeschrieben, worin die Voraussetzung liegt, dass der Körper immer in allen seinen Theilen eine und dieselbe Temperatur habe, oder dass wenigstens die in ihm vorkommenden Temperaturdifferenzen so klein seien, dass sie in der Rechnung vernachlässigt werden können. Daraus folgt, dass im Innern des Körpers keine solche Wärmeübergänge von wärmeren zu kälteren Stellen vorkommen können, die in der Rechnung berücksichtigt zu werden brauchen. Man kann also alle Veränderungen, welche der Körper erleiden kann, als *umkehrbar* betrachten, und weiter ist für die Gültigkeit der Gleichung (II.) nichts erforderlich. 1864.]

v wieder ihre anfänglichen Werthe annehmen, so muss der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck, welcher durch die vorige Gleichung die Gestalt

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dt} dt + \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dv} dv$$

annimmt, ein vollständiges Differential sein, wenn t und v unabhängige Veränderliche sind, und die beiden Glieder dieses Ausdruckes müssen daher folgender Bedingungsgleichung genügen:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dv} \right) = \frac{d}{dv} \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dt} \right)$$

Hieraus erhält man:

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dT}{T^2} = \frac{1}{T} \cdot \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right)$$

oder:

$$(12) \quad \frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dT}{dt} = T \cdot \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) \right].$$

Hierin braucht man nur noch für den in der eckigen Klammer stehenden Ausdruck den aus der Gleichung (3) bekannten Werth zu setzen, um die gesuchte Gleichung zu erhalten, nämlich:

$$(13) \quad \frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dT}{dt} = A \cdot T \frac{dp}{dt},$$

welche man auch, da

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$$

ist, so schreiben kann:

$$(13a) \quad \frac{dQ}{dv} = A \cdot T \frac{dp}{dT} \text{ } ^1).$$

¹⁾ [Ich will hier bemerken, dass man in derselben Weise, in welcher die Gleichung (13) in (13a) übergeführt ist, auch die Gleichung (12) umgestalten kann, indem man darin setzt:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) = \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dv} \right) \cdot \frac{dT}{dt},$$

und dann $\frac{dT}{dt}$ auf beiden Seiten forthebt. Man erhält dadurch:

Vergleicht man dieses Resultat mit der vorher erwähnten von Clapeyron aufgestellten Gleichung, so kann man daraus den Zusammenhang zwischen der in diesem Aufsätze eingeführten Temperaturfunction T , und der von Clapeyron angewandten und mit C bezeichneten sogenannten Carnot'schen Function, welche ich in meinen früheren Aufsätzen ebenfalls angewandt habe, erkennen. Es ist nämlich:

$$(14) \quad \frac{\frac{dT}{dt}}{T} = \frac{A}{C} \text{)}.$$

Wir wenden uns nun zur Betrachtung der *nicht umkehrbaren* Kreisprocesse.

Es wurde bei dem Beweise des Satzes, dass in einem beliebig zusammengesetzten umkehrbaren Kreisprocesse die algebraische Summe aller Verwandlungen Null sein müsse, zuerst gezeigt, dass die Summe nicht *negativ* sein könne, und dann wurde hinzugefügt, sie könne auch nicht *positiv* sein, weil man sonst den Process nur umgekehrt auszuführen brauchte, um eine negative Summe zu erhalten. Der erste Theil dieses Beweises bleibt nun ungeändert auch für die nicht umkehrbaren Kreisprocesse gültig, der zweite dagegen kann bei diesen keine Anwendung finden. Man erhält also folgenden Satz, welcher für alle Kreisprocesse gemeinsam gilt, indem die umkehrbaren darin den Gränzfall bilden.

$$\frac{dQ}{dv} = T \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dT} \right) \right]$$

oder, anders geschrieben:

$$(12a) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dv}.$$

Hierdurch ist das, was die Gleichung (II.) aussagt, auf eine noch einfachere Art, als in (12), in der Form einer partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung ausgedrückt. 1864.]

¹⁾ [Die von Clapeyron aufgestellte Gleichung lautet nämlich in der Form, in welcher sie in den Anmerkungen zu den Gleichungen (IV.) und (V.) der Abhandlung I. angeführt ist:

$$\frac{dQ}{dv} = C \frac{dp}{dt},$$

und wenn man diesen Ausdruck von $\frac{dQ}{dv}$ mit demjenigen, welcher sich aus der Gleichung (13) ergibt, vergleicht, so erhält man die Gleichung (14). 1864.]

Die algebraische Summe aller in einem Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen kann nur positiv sein.

Wir wollen eine solche Verwandlung, welche am Schlusse eines Kreisprocesses ohne eine andere entgegengesetzte übrig bleibt, und welche nach diesem Satze nur positiv vorkommen kann, kurz eine *uncompensirte* Verwandlung nennen.

Die Vorgänge, durch welche uncompensirte Verwandlungen veranlasst werden können, sind, wenn vielleicht auch nicht ihrem eigentlichen Wesen nach, so doch ihrer äusseren Erscheinung nach, von ziemlich mannichfaltiger Art. Einer der gewöhnlichsten ist der durch blosse Leitung geschehende Wärmeübergang, welcher bei der unmittelbaren Berührung zweier Körper von verschiedener Temperatur eintritt. Ferner gehören dahin die Wärmeerzeugung durch Reibung, die Wärmeerzeugung durch einen elektrischen Strom bei der Ueberwindung des Leitungswiderstandes, und solche Fälle, in welchen eine Kraft, indem sie eine Arbeit thut, nicht einen ihr gleichen Widerstand zu überwinden hat, und daher eine äusserlich wahrnehmbare Bewegung von beträchtlicher Geschwindigkeit hervorbringt, deren lebendige Kraft nachher in Wärme übergeht. Ein Vorgang der letzteren Art ist z. B. der, wenn ein mit Luft gefülltes Gefäss plötzlich mit einem leeren in Verbindung gesetzt wird, und nun ein Theil der Luft mit grosser Geschwindigkeit in das andere Gefäss getrieben wird, und dort wieder zur Ruhe kommt. Dann ist bekanntlich nach der Ausdehnung, wenn auch in den beiden einzelnen Theilen der Luft Unterschiede eingetreten sind, doch in der ganzen Luftmasse zusammen ebenso viel Wärme vorhanden, wie vorher, und es ist also keine Wärme bleibend in Arbeit verwandelt. Dagegen kann die Luft nicht wieder in ihr früheres Volumen zusammengedrückt werden, ohne dass dabei Arbeit in Wärme verwandelt wird.

Wie man den Aequivalenzwerth der durch solche Vorgänge eintretenden uncompensirten Verwandlungen zu bestimmen hat, ist dem Principe nach aus dem Früheren ersichtlich, und auf die wirkliche Ausführung für einzelne specielle Fälle will ich hier nicht eingehen.

Zum Schlusse müssen wir unsere Aufmerksamkeit noch auf die bis jetzt ganz unbestimmt gelassene Temperaturfunction T richten, und auch diese kann, obwohl nicht ganz ohne Hypothese, doch durch eine im hohen Grade wahrscheinliche Hypothese bestimmt werden. Ich meine nämlich die schon in meiner früheren

Abhandlung angewandte Nebenannahme, dass ein permanentes Gas, wenn es sich bei constanter Temperatur ausdehnt, nur so viel Wärme verschluckt, wie zu der dabei gethanen äusseren Arbeit verbraucht wird. Diese Annahme ist durch die neueren Untersuchungen von Regnault bestätigt, und ist wahrscheinlich für jedes Gas in demselben Grade richtig, wie das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz, so dass für ein *ideelles* Gas, für welches dieses letztere Gesetz als vollkommen richtig angenommen wird, auch jene Annahme als vollkommen richtig zu betrachten ist.

Die äussere Arbeit, welche ein Gas bei der Ausdehnung um dv thut, wenn es dabei den ganzen seiner Expansivkraft p entsprechenden Druck zu überwinden hat, ist $= p dv$, und die dabei verschluckte Wärmemenge wird durch $\frac{dQ}{dv} dv$ dargestellt. Man erhält also die Gleichung:

$$\frac{dQ}{dv} = A \cdot p,$$

und wenn man diesen Werth von $\frac{dQ}{dv}$ in die Gleichung (13) einsetzt, so geht diese über in:

$$(15) \quad \frac{dT}{T} = \frac{dp}{p}.$$

Nun ist nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze

$$p = \frac{a + t}{v} \cdot \text{Const.},$$

worin a den umgekehrten Werth des Ausdehnungscoefficienten der permanenten Gase bedeutet, und daher, wenn die Temperatur t nach Cent.-Graden vom Gefrierpunkte ab gezählt wird, nahe $= 273$ ist. Eliminirt man mittelst dieser Gleichung p aus (15), so kommt:

$$(16) \quad \frac{dT}{T} = \frac{dt}{a + t},$$

woraus sich durch Integration ergibt:

$$(17) \quad T = (a + t) \cdot \text{Const.}$$

Welchen Werth man der Constanten giebt, ist gleichgültig, da durch eine Aenderung derselben alle Aequivalenzwerthe in gleichem Verhältnisse geändert werden, so dass die vorher vorhan-

denen Aequivalenzen dadurch nicht gestört werden können. Wir wollen daher den bequemsten Werth wählen, nämlich die Einheit, und erhalten dadurch:

$$(18) \quad T = a + t.$$

Hiernach ist T weiter nichts, als die von $-a$, also angenähert von -273°C . ab gezählte Temperatur, und wenn wir den durch $-a$ bestimmten Punct als den absoluten Nullpunct der Temperatur betrachten, so ist T einfach *die absolute Temperatur*. Aus diesem Grunde habe ich von vornherein das Zeichen T für den reciproken Werth der Function $f(t)$ eingeführt. Dadurch sind alle Aenderungen, welche man sonst nach der Bestimmung der Function in der Form der Gleichungen hätte anbringen müssen, unnöthig gemacht, und man kann nun nach Belieben, je nachdem man die Nebenannahme als hinlänglich zuverlässig zugeben will, oder nicht, unter T die absolute Temperatur, oder eine noch zu bestimmende Temperaturfunction verstehen. Ich glaube aber, dass man ohne Bedenken das Erstere thun kann.

ABHANDLUNG V.

Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Dampfmaschine.

Pogg. Ann. März- und Aprilheft 1856, Bd. XCVII, S. 441 u. 518; Phil. Mag. 4th Ser. Vol. XII, p. 241, 388 u. 426; Silliman American Journ. 2nd Ser. Vol. XXII, p. 180 u. 364, Vol. XXIII, p. 25.

1. Da die veränderten Ansichten über das Wesen und das Verhalten der Wärme, welche unter dem Namen der „mechanischen Wärmetheorie“ zusammengefasst werden, in der bekannten Thatsache, dass sich die Wärme zur Hervorbringung von mechanischer Arbeit anwenden lässt, ihre erste Anregung gefunden haben, so durfte man im Voraus erwarten, dass die so entstandene Theorie auch umgekehrt wieder dazu beitragen müsse, diese Anwendung der Wärme in ein helleres Licht zu stellen. Besonders mussten die durch sie gewonnenen allgemeineren Gesichtspunkte es möglich machen, ein sicheres Urtheil über die einzelnen zu dieser Anwendung dienenden Maschinen zu fällen, ob sie schon vollkommen ihren Zweck erfüllen, oder ob und inwiefern sie noch der Vervollkommnung fähig sind.

Zu diesen für alle thermodynamischen Maschinen geltenden Gründen kommen für die wichtigste unter ihnen, die *Dampfmaschine*, noch einige besondere Gründe hinzu, welche dazu auffordern, sie einer erneuerten, von der mechanischen Wärmetheorie geleiteten Untersuchung zu unterwerfen. Es haben sich nämlich gerade für den Dampf im Maximum der Dichte aus dieser Theorie einige wesentliche Abweichungen von den früher als richtig

angenommenen oder wenigstens in den Rechnungen angewandten Gesetzen ergeben.

2. Ich glaube in dieser Beziehung zunächst daran erinnern zu dürfen, dass von Rankine und mir nachgewiesen ist, dass, wenn in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle eine ursprünglich im Maximum der Dichte befindliche Quantität Wasserdampf sich ausdehnt, indem sie einen beweglichen Theil der Hülle, z. B. einen Stempel, unter Anwendung ihrer vollen Expansivkraft zurückschiebt, dabei ein Theil des Dampfes sich niederschlagen muss, während in den meisten früheren Schriften über die Dampfmaschine, unter andern in dem vortrefflichen Werke von de Pambour ¹⁾ der Watt'sche Satz, dass der Dampf unter diesen Umständen gerade im Maximum der Dichte bleibe, zu Grunde gelegt ist.

Ferner nahm man früher zur Bestimmung des Volumens einer Gewichtseinheit gesättigten Dampfes bei verschiedenen Temperaturen in Ermangelung genauerer Kenntnisse an, dass der Dampf selbst im Maximum seiner Dichte noch dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folge. Dem gegenüber habe ich schon in meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand ²⁾ gezeigt, dass man aus den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie unter Zuziehung der Nebenannahme, *dass ein permanentes Gas, wenn es sich bei constanter Temperatur ausdehnt, nur so viel Wärme verschluckt, wie zu der dabei gethanen äusseren Arbeit verbraucht wird*, die Volumina, welche eine Gewichtseinheit Wasserdampf im Maximum der Dichte bei verschiedenen Temperaturen einnimmt, berechnen kann, und dass man dabei Werthe findet, welche, wenigstens bei höheren Temperaturen, von dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze beträchtlich abweichen.

Diese Ansicht über das Verhalten des Dampfes wurde damals selbst von den Autoren, welche sich speciell mit der mechanischen Wärmetheorie beschäftigten, nicht getheilt. Besonders W. Thomson bestritt sie. Er sah noch in einer ein Jahr später, im März 1851, der Edinburger *R. Soc.* vorgelegten Abhandlung ³⁾ in diesem Resultate nur einen Beweis für die Unwahrscheinlichkeit der von mir zugezogenen Nebenannahme.

¹⁾ *Théorie des Machines à Vapeur, par le Comte F. M. G. de Pambour.* Paris 1844.

²⁾ [Abhandlung I. dieser Sammlung.]

³⁾ *Transactions of the R. Soc. of Ed. Vol. XX, Part II, p. 261.*

In neuerer Zeit aber hat er selbst in Verbindung mit J. P. Joule es unternommen, die Richtigkeit dieser Annahme experimentell zu prüfen ¹⁾. Durch eine Reihe zweckmässig ersonnener und im grossartigen Maassstabe ausgeführter Versuche haben sie in der That für die von ihnen untersuchten *permanenten* Gase, nämlich atmosphärische Luft und Wasserstoff, die Annahme so nahe richtig gefunden, dass die Abweichungen in den meisten Rechnungen vernachlässigt werden können. Für das nicht permanente Gas dagegen, welches sie auch untersuchten, die Kohlensäure, fanden sie grössere Abweichungen. Dieses stimmt ganz mit der Bemerkung überein, welche ich gleich bei der ersten Erwähnung der Annahme hinzufügte, dass sie wahrscheinlich für jedes Gas in eben dem Grade genau sei, in welchem das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz auf dasselbe Anwendung findet. In Folge dieser Versuche hat nun auch Thomson das Volumen des gesättigten Dampfes in derselben Weise berechnet, wie ich. Ich glaube daher, dass die Richtigkeit dieser Berechnungsart auch von den übrigen Physikern allmählich mehr und mehr anerkannt werden wird.

3. Diese beiden Beispiele werden genügen, um zu erkennen, dass die Grundlagen der früheren Dampfmaschinenlehre durch die mechanische Wärmetheorie so wesentliche Aenderungen erlitten haben, dass eine erneuerte Untersuchung dieses Gegenstandes nothwendig ist.

In der vorliegenden Abhandlung habe ich nun den Versuch gemacht, die Grundzüge einer mit der mechanischen Wärmetheorie übereinstimmenden Berechnung der Arbeit der Dampfmaschine zu entwickeln, wobei ich mich aber auf die bisjetzt gebräuchlichen Arten von Dampfmaschinen beschränkt habe, ohne auf die neueren, allerdings sehr beachtenswerthen Bestrebungen, den Dampf im überhitzten Zustande anzuwenden, für jetzt einzugehen.

Ich werde bei der Darstellung dieser Untersuchungen nur die zuletzt von mir veröffentlichte Abhandlung „über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie“ ²⁾ als bekannt voraussetzen. Dadurch wird es allerdings nothwendig, einige Resultate, welche nicht mehr neu, sondern

¹⁾ *Phil. Transact. of the R. Soc. of London Vol. CXLIII, Part III, p. 367* und *Vol. CXLIV, Part II, p. 321.*

²⁾ [Abhandlung IV. dieser Sammlung.]

schon früher von anderen Autoren oder von mir selbst gefunden sind, in etwas anderer Weise noch einmal abzuleiten; ich glaube aber, dass diese Wiederholung in der durch sie gewonnenen grösseren Einheit und Uebersichtlichkeit des Ganzen ihre Rechtfertigung finden wird. Ich werde an den betreffenden Stellen die Arbeiten, in welchen diese Resultate zuerst mitgetheilt wurden, soweit sie mir bekannt sind, anführen.

4. Der Ausdruck, dass *die Wärme eine Maschine treibt*, ist natürlich nicht auf die Wärme unmittelbar zu beziehen, sondern ist so zu verstehen, dass irgend ein in der Maschine vorhandener Stoff in Folge der Veränderungen, welche er durch die Wärme erleidet, die Maschinentheile in Bewegung setzt. Wir wollen diesen Stoff den *die Wirkung der Wärme vermittelnden* Stoff nennen.

Wenn nun eine fortwährend wirkende Maschine in gleichmässigem Gange ist, so finden alle dabei vorkommenden Veränderungen periodisch statt, so dass derselbe Zustand, in welchem sich zu einer gewissen Zeit die Maschine mit allen ihren einzelnen Theilen befindet, in gleichen Intervallen regelmässig wiederkehrt. Demnach muss auch der die Wirkung der Wärme vermittelnde Stoff in solchen regelmässig wiederkehrenden Momenten in gleicher Menge in der Maschine vorhanden sein, und sich in gleichem Zustande befinden. Diese Bedingung kann auf zwei verschiedene Arten erfüllt werden.

Erstens kann ein und dasselbe ursprünglich in der Maschine befindliche Quantum dieses Stoffes immer in ihr bleiben, wobei dann die Zustandsänderungen, welche dieser Stoff während des Ganges erleidet, so stattfinden müssen, dass er mit dem Ende jeder Periode wieder in seinen Anfangszustand zurückkehrt, und dann denselben Cyclus von Veränderungen von Neuem beginnt.

Zweitens kann die Maschine jedesmal den Stoff, welcher während einer Periode zur Hervorbringung der Wirkung gedient hat, nach aussen abgeben, und dafür ebensoviel Stoff von derselben Art von aussen wieder aufnehmen.

5. Dieses letztere Verfahren ist bei den in der Praxis angewandten Maschinen das gewöhnlichere. Es findet z. B. bei den calorischen Luftmaschinen, wie sie bis jetzt construiert sind, Anwendung, indem nach jedem Hube die Luft, welche im Treibcylinder den Stempel bewegt hat, in die Atmosphäre ausgetrieben, und dafür vom Speiseeylinder eine gleiche Quantität Luft aus der At-

mosphäre geschöpft wird. Ebenso bei den Dampfmaschinen ohne Condensator, bei welchen auch der Dampf aus dem Cylinder in die Atmosphäre tritt, und dafür aus einem Reservoir neues Wasser in den Kessel gepumpt wird.

Ferner findet es wenigstens eine theilweise Anwendung auch bei den Dampfmaschinen mit Condensator von gewöhnlicher Einrichtung. Bei diesen wird das aus dem Dampfe niedergeschlagene Wasser zwar zum Theil in den Kessel zurückgepumpt, aber nicht alles, weil es mit dem Kühlwasser gemischt ist, und von diesem daher auch ein Theil in den Kessel kommt. Der nicht wieder angewandte Theil des niedergeschlagenen Wassers muss mit dem übrigen Theile des Kühlwassers zusammen fortgeschafft werden.

Das erstere Verfahren hat in neuerer Zeit in denjenigen Dampfmaschinen Anwendung gefunden, welche durch zwei verschiedene Dämpfe, z. B. Wasser- und Aetherdampf, getrieben werden. In diesen wird der Wasserdampf nur durch die Berührung mit Metallröhren, welche inwendig mit flüssigem Aether gefüllt sind, niedergeschlagen, und dann vollständig wieder in den Kessel zurückgepumpt. Ebenso wird der Aetherdampf in Metallröhren, die nur auswendig von kaltem Wasser umspült sind, niedergeschlagen, und dann in den ersten Raum, der zur Verdampfung des Aethers dient, zurückgepumpt. Es braucht daher, um den gleichmässigen Gang zu erhalten, nur so viel Wasser und Aether neu zugeführt zu werden, wie etwa wegen Unvollkommenheit der Construction durch die Fugen entweicht.

6. In einer Maschine dieser Art, in welcher dieselbe Masse immer wieder von Neuem angewandt wird, müssen, wie oben gesagt, die verschiedenen Veränderungen, welche die Masse während einer Periode erleidet, einen in sich geschlossenen Cyclus oder nach der Bezeichnung, welche ich in meiner vorigen Abhandlung gewählt habe, einen *Kreisprocess* bilden.

Solche Maschinen dagegen, bei denen ein periodisches Aufnehmen und Wiederausscheiden von Massen stattfindet, sind dieser Bedingung nicht nothwendig unterworfen. Dessen ungeachtet können auch sie dieselbe erfüllen, indem sie die Massen in demselben Zustande wieder ausscheiden, in welchem sie sie aufgenommen haben. Dieses ist der Fall bei den Dampfmaschinen mit Condensator, bei denen das Wasser im flüssigen Zustande und mit derselben Temperatur, mit der es aus dem Condensator

in den Kessel getreten war, später aus dem Condensator fortgeschafft wird ¹⁾).

Bei anderen Maschinen ist der Zustand beim Austritte von demjenigen beim Eintritte verschieden. Die calorischen Luftmaschinen z. B., selbst wenn sie mit einem Regenerator versehen sind, treiben die Luft mit höherer Temperatur in die Atmosphäre zurück, als sie vorher hatte, und die Dampfmaschinen ohne Condensator nehmen das Wasser tropfbar flüssig auf, und lassen es dampfförmig wieder ausströmen. In diesen Fällen findet zwar kein vollständiger Kreisprocess statt, indessen kann man sich immer zu der wirklich vorhandenen Maschine noch eine zweite hinzudenken, welche die Masse aus der ersten Maschine aufnimmt, sie auf irgend eine Weise in den Anfangszustand zurückbringt, und dann erst entweichen lässt. Beide Maschinen zusammen können dann als Eine Maschine betrachtet werden, welche wieder der obigen Bedingung genügt. In manchen Fällen kann diese Vervollständigung geschehen, ohne dass dadurch eine grössere Complication für die Untersuchungen eintritt. So kann man sich z. B. eine Dampfmaschine ohne Condensator, wenn man nur annimmt, dass sie mit Wasser von 100° gespeist werde, ohne Weiteres durch eine Maschine mit einem Condensator, dessen Temperatur 100° ist, ersetzt denken.

Demnach kann man unter der Voraussetzung, dass die Maschinen, welche jene Bedingung nicht schon von selbst erfüllen, in dieser Weise für die Betrachtung vervollständigt seien, auf alle thermodynamischen Maschinen die für die Kreisprocesse geltenden Sätze anwenden, und dadurch gelangt man zu einigen Schlüssen, welche von der besonderen Natur der in den einzelnen Maschinen stattfindenden Vorgänge ganz unabhängig sind.

7. Die beiden Hauptsätze, welche für jeden Kreisprocess gelten, habe ich in meiner vorigen Abhandlung durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$(I.) \quad Q = A \cdot W$$

$$(II.) \quad \int \frac{dQ}{T} = - N,$$

¹⁾ Das Kühlwasser, welches kalt in den Condensator ein- und warm wieder austritt, ist hierbei nicht berücksichtigt, da es nicht zu dem die Wirkung der Wärme vermittelnden Stoffe gehört, sondern nur als eine negative Wärmequelle dient.

worin die Buchstaben dieselbe Bedeutung haben wie dort, nämlich:

A ist das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit.

W stellt die während des Kreisprocesses gethane äussere Arbeit dar.

Q bedeutet die dem veränderlichen Körper während des Kreisprocesses mitgetheilte Wärme und dQ ein Element derselben, wobei eine dem Körper entzogene Wärmemenge als mitgetheilte negative Wärmemenge gerechnet wird. Das Integral der zweiten Gleichung erstreckt sich über die ganze Menge Q .

T ist eine Function derjenigen Temperatur, welche der veränderliche Körper in dem Momente hat, in welchem er das Wärmeelement dQ aufnimmt, oder, falls der Körper in seinen verschiedenen Theilen verschiedene Temperaturen haben sollte, der Temperatur des Theiles, welcher dQ aufnimmt. Was die Form der Function T anbetrifft, so habe ich in meiner vorigen Abhandlung gezeigt, dass sie wahrscheinlich weiter nichts ist, als die Temperatur selbst, wenn diese von dem Punkte an gezählt wird, welcher durch den umgekehrten Werth des Ausdehnungscoefficienten eines ideellen Gases bestimmt wird, und in der Nähe von -273°C . liegen muss, so dass also, wenn die vom Gefrierpunkte an gezählte Temperatur mit t bezeichnet wird,

$$(1) \quad T = 273 + t$$

zu setzen ist. Ich werde im Folgenden die Grösse T immer in dieser Bedeutung anwenden, und sie kurz die *absolute Temperatur* nennen, bemerke aber dabei, dass die Schlüsse ihrem wesentlichen Inhalte nach davon nicht abhängen, sondern auch gültig bleiben, wenn man T als eine noch unbestimmte Function der Temperatur betrachtet.

N endlich bedeutet den Aequivalenzwerth aller in dem Kreisprocesse vorkommenden uncompensirten Verwandlungen¹⁾.

¹⁾ Eine Art von uncompensirten Verwandlungen bedarf hierbei noch einer besonderen Bemerkung. Die Wärmequellen, welche dem veränderlichen Körper Wärme mittheilen sollen, müssen höhere Temperaturen haben, als er, und umgekehrt diejenigen, welche ihm negative Wärmemengen mittheilen oder ihm Wärme entziehen sollen, niedrigere Temperaturen. Bei jedem Wärmeaustausche zwischen dem veränderlichen Körper und einer Wärmequelle findet also ein unmittelbarer Uebergang von Wärme aus einem Körper von höherer Temperatur in einen solchen von niedriger Temperatur statt, und darin liegt eine uncompensirte Verwandlung, welche um so grösser ist, je verschiedener die beiden Temperaturen sind. Ob diese uncompensirten Verwandlungen, bei deren Bestimmung nicht bloss die Zu-

8. Hat der Process so stattgefunden, dass er sich in derselben Weise auch umgekehrt ausführen lässt, so ist $N = 0$. Kom-

standsänderungen des veränderlichen Körpers, sondern auch die Temperaturen der angewandten Wärmequellen in Betracht kommen, in N mit einbegriffen sind oder nicht, hängt davon ab, welche Bedeutung man der in der Gleichung (II.) vorkommenden Temperatur beilegt. Versteht man darunter die Temperatur der zu dem Elemente dQ gehörigen *Wärmequelle*, so sind jene Verwandlungen in N mit einbegriffen. Versteht man aber, wie es oben festgestellt ist, und in dieser ganzen Abhandlung auch beibehalten werden soll, die Temperatur des *veränderlichen Körpers* darunter, so sind jene Verwandlungen von N ausgeschlossen. — Ferner muss noch eine Bemerkung über das vor N stehende Minuszeichen gemacht werden, welches in meiner vorigen Abhandlung in derselben Gleichung nicht vorkommt. Dieser Unterschied beruht nur darauf, dass dort der positive und negative Sinn der Wärmemengen anders gewählt ist, als hier. Dort wurde eine von dem veränderlichen Körper aufgenommene Wärmemenge, weil sie für die Wärmequelle verloren ist, als negativ gerechnet, hier dagegen gilt sie als positiv. Dadurch ändern alle in dem Integrale enthaltenen Wärmeelemente, und mit ihnen zugleich auch das ganze Integral ihr Vorzeichen, und es musste daher, damit die Gleichung dessen ungeachtet richtig bliebe, auch auf der anderen Seite das Vorzeichen umgekehrt werden.

[Der Grund, weshalb ich bei den Wärmemengen den positiven und negativen Sinn nicht immer in gleicher Weise gewähle, sondern mit der Wahl des Vorzeichens zuweilen gewechselt habe, liegt darin, dass die Gesichtspuncte, unter denen man die betreffenden Prozesse zu betrachten hat, je nach der Art der Untersuchungen, um die es sich handelt, verschieden sind. Bei rein theoretischen Untersuchungen über die Verwandlungen zwischen Wärme und Arbeit und die damit zusammenhängenden anderen Verwandlungen ist es zweckmässig, eine durch Arbeit erzeugte Wärmemenge als positiv und eine in Arbeit verwandelte Wärmemenge als negativ zu rechnen. Nun muss die während eines Kreisprocesses durch Arbeit erzeugte Wärme von einem der als Wärmereservoir oder Wärmequellen dienenden Körper aufgenommen, und die in Arbeit verwandelte Wärme von einem dieser Körper abgegeben sein. Die Wärmemengen erhalten also das für jene theoretischen Betrachtungen angemessene Vorzeichen, wenn man die von einem Wärmereservoir aufgenommene Wärme positiv, und die von einem Wärmereservoir abgegebene Wärme negativ rechnet. Es kommen aber auch solche Untersuchungen vor, bei denen man auf die Wärmereservoir oder Wärmequellen, welche die durch Arbeit erzeugte Wärme aufnehmen und die zu Arbeit verbrauchte Wärme liefern, nicht speciell Rücksicht zu nehmen braucht, sondern sich ganz auf die Betrachtung des veränderlichen Körpers beschränken kann. In solchen Fällen ist es allgemein Gebrauch, die von dem veränderlichen Körper aufgenommenen Wärmemengen positiv und die von ihm abgegebenen Wärmemengen negativ zu rechnen, und es würde manche Unbequemlichkeiten mit sich führen, wenn man, der Consequenz wegen, von diesem Gebrauche abwei-

men dagegen in dem Kreisprocesse eine oder mehrere Zustandsänderungen vor, welche in nicht umkehrbarer Weise geschehen sind, so sind dabei auch nothwendig uncompensirte Verwandlungen eingetreten, und die Grösse N hat daher einen angebbaren Werth, welcher aber nur positiv sein kann.

Unter den Vorgängen, auf welche dieses Letztere Anwendung findet, wird im Folgenden besonders einer mehrfach zur Sprache kommen. Wenn ein Quantum Gas oder Dampf sich ausdehnt, und dabei einen seiner ganzen Expansivkraft entsprechenden Druck überwindet, so lässt es sich unter Anwendung derselben Kraft auch wieder zusammendrücken, wobei dann alle Erscheinungen, von denen die Ausdehnung begleitet war, in umgekehrter Weise eintreten. Dieses ist aber nicht mehr der Fall, wenn das Gas (oder der Dampf) bei der Ausdehnung nicht den vollen Widerstand findet, welchen es überwinden könnte, wenn es also z. B. aus einem Gefässe, in welchem es unter grösserem Drucke stand, in ein anderes, in welchem ein geringerer Druck herrscht, überströmt. Alsdann ist eine Zusammendrückung unter denselben Umständen, unter welchen die Ausdehnung stattfand, nicht möglich.

Die Gleichung (II.) giebt uns ein Mittel, die Summe aller in einem Kreisprocesse vorkommenden uncompensirten Verwandlungen zu bestimmen. Da aber ein Kreisprocess aus vielen einzelnen Zustandsänderungen einer gegebenen Masse bestehen kann, von denen einige in umkehrbarer Weise, andere in nicht umkehrbarer Weise geschehen sind, so ist es in manchen Fällen von Interesse, zu wissen, wieviel jede einzelne der letzteren zur Entstehung der ganzen Summe von uncompensirten Verwandlungen beigetragen hat. Dazu denke man sich nach der Zustandsänderung, welche man in dieser Weise untersuchen will, die Masse durch irgend ein umkehrbares Verfahren in den vorigen Zustand zurückgeführt. Dadurch erhält man einen kleinen Kreisprocess, auf welchen sich die Gleichung (II.) ebenso gut anwenden lässt, wie auf den ganzen. Kennt man also die Wärmemengen, welche die Masse während desselben aufgenommen hat, und die dazu gehörigen Temperaturen, so giebt das negative Integral $-\int \frac{dQ}{T}$ die

chen wollte. Zu dieser letzteren Art von Untersuchungen gehören auch die auf die inneren Vorgänge einer Dampfmaschine bezüglichen, und ich habe es für zweckmässig gehalten, mich der demgemäss bei ihnen üblichen Wahl der Vorzeichen anzuschliessen. 1864.]

in ihm entstandene uncompensirte Verwandlung. Da nun die Zurückführung, welche in umkehrbarer Weise stattgefunden hat, zur Vermehrung derselben nichts beigetragen haben kann, so stellt jener Ausdruck die gesuchte, durch die gegebene Zustandsänderung veranlasste uncompensirte Verwandlung dar ¹⁾.

¹⁾ [Denken wir uns z. B., der veränderliche Körper sei eine Quantität Gas, und eine der Veränderungen, welche dieses Gas erlitten hat, bestehe darin, dass es sich ohne Temperaturänderung von dem Volumen v_1 bis zu dem Volumen v_2 ausgedehnt habe. Diese Ausdehnung kann, wie im Texte gesagt wurde, in verschiedenen Weisen geschehen. Das Gas kann sich so ausdehnen, dass es dabei in jedem Augenblicke den Widerstand zu überwinden hat, welcher seiner gerade stattfindenden Expansivkraft entspricht; oder es kann sich dadurch ausdehnen, dass das Gefäss, in welchem es das Volumen v_1 einnahm, plötzlich mit einem leeren Gefässe in Verbindung gesetzt wird, so dass das Gas bei der Ausdehnung gar keinen Widerstand zu überwinden hat; oder endlich es kann bei der Ausdehnung zwar einigen, aber nicht den vollen seiner Expansivkraft entsprechenden Widerstand zu überwinden haben. Will man nun wissen, wie gross die bei dieser Volumenänderung eingetretene uncompensirte Verwandlung ist, so braucht man sich nur vorzustellen, dass das Gas bei constanter Temperatur wieder vom Volumen v_2 zum Volumen v_1 zusammengedrückt werde, und den dadurch vollendeten Kreisprocess in Bezug auf die aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen zu betrachten.

Wenn das Gas bei der Ausdehnung den vollen Widerstand zu überwinden hatte, so musste es dabei ebensoviel Wärme aufnehmen, wie es bei der darauf folgenden Zusammendrückung wieder abgibt, und wir erhalten somit für den Kreisprocess die Gleichung:

$$-\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Wenn das Gas bei der Ausdehnung gar keinen Widerstand zu überwinden hatte, und wenn wir noch annehmen, dass es ein *vollkommenes* Gas sei, so brauchte es bei der Ausdehnung gar keine Wärme zu empfangen. Bei der Zusammendrückung dagegen muss es die Wärmemenge abgeben, welche durch die zur Zusammendrückung nöthige äussere Arbeit erzeugt wird. Diese wird für jedes Element der Volumenänderung, wenn p den Druck bedeutet, durch $A \cdot p dv$ dargestellt, wobei der positive und negative Sinn schon in der Formel selbst ausgedrückt ist, indem eine aufzunehmende Wärmemenge positiv und eine abzugebende negativ wird. Wir haben also zu setzen:

$$-\int \frac{dQ}{T} = -\int_{v_2}^{v_1} \frac{A \cdot p dv}{T}.$$

Nun ist nach dem M. und G. Gesetze

$$p = \frac{RT}{v},$$

Hat man auf diese Weise alle die Theile des ganzen Kreisprocesses, welche nicht umkehrbar sind, untersucht, und dabei die Werthe N_1, N_2 etc. gefunden, welche alle einzeln positiv sein müssen, so giebt ihre Summe die auf den ganzen Kreisprocess bezügliche Grösse N , ohne dass man die Theile, von welchen man weiss, dass sie umkehrbar sind, mit in die Untersuchung zu ziehen braucht.

9. Wenden wir nun die Gleichungen (I.) und (II.) auf denjenigen Kreisprocess an, welcher in der thermodynamischen Maschine während einer Periode stattfindet, so sieht man zunächst, dass, wenn die ganze Wärmemenge, welche der vermittelnde Stoff während dieser Zeit aufgenommen hat, gegeben ist, dann durch die erste Gleichung unmittelbar auch die Arbeit bestimmt ist, ohne dass die Natur der Vorgänge selbst, aus denen der Kreisprocess besteht, bekannt zu sein braucht.

In ähnlicher Allgemeinheit kann man durch die Verbindung beider Gleichungen die Arbeit auch noch aus anderen Daten bestimmen.

Wir wollen annehmen, es seien die Wärmemengen, welche der veränderliche Körper nach einander empfängt, sowie die Temperaturen, welche er bei der Aufnahme einer jeden hat, gegeben, und nur Eine Temperatur T_0 sei übrig, bei welcher dem Körper noch eine Wärmemenge mitgetheilt, oder, wenn sie negativ ist, entzogen wird, deren Grösse nicht im Voraus bekannt ist. Die Summe aller bekannten Wärmemengen heisse Q_1 , und die unbekanntes Wärmemenge Q_0 .

Dann zerlege man das in der Gleichung (II.) vorkommende

worin R die von früher her bekannte constante Grösse ist, und man erhält somit:

$$-\int \frac{dQ}{T} = -AR \int_{v_2}^{v_1} \frac{dv}{v} = AR \log \frac{v_2}{v_1}.$$

Dieses ist also der Werth der uncompensirten Verwandlung, wenn ein vollkommenes Gas sich, ganz ohne einen äusseren Widerstand überwinden zu müssen, vom Volumen v_1 bis zum Volumen v_2 ausgedehnt hat.

Hatte endlich das Gas bei der Ausdehnung zwar einigen, aber nicht den vollen Widerstand zu überwinden, so musste es dabei zwar einige Wärme aufnehmen, aber nicht so viel, wie es bei der Zusammendrückung abgiebt, und man erhält dann für die bei der Ausdehnung eingetretene uncompensirte Verwandlung einen Werth, welcher zwischen Null und dem zuletzt berechneten Werthe liegt. 1864.]

Integral in zwei Theile, von denen der eine sich nur über die bekannte Wärmemenge Q_1 und der andere über die unbekannte Q_0 erstreckt. Im letzten Theile lässt sich, da in ihm T einen constanten Werth T_0 hat, die Integration sogleich ausführen, und giebt den Ausdruck:

$$\frac{Q_0}{T_0}.$$

Dadurch geht die Gleichung (II.) über in:

$$\int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} + \frac{Q_0}{T_0} = -N,$$

woraus folgt:

$$Q_0 = -T_0 \cdot \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} - T_0 \cdot N.$$

Ferner hat man nach der Gleichung (I.), da für unseren Fall $Q = Q_1 + Q_0$ ist:

$$W = \frac{1}{A} (Q_1 + Q_0).$$

Substituirt man in dieser Gleichung für Q_0 den eben gefundenen Werth, so kommt:

$$(2) \quad W = \frac{1}{A} \left(Q_1 - T_0 \cdot \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} - T_0 \cdot N \right).$$

Wird insbesondere angenommen, dass der ganze Kreisprocess umkehrbar sei, so ist dem Obigen nach $N=0$, und dadurch geht die vorige Gleichung über in:

$$(3) \quad W = \frac{1}{A} \left(Q_1 - T_0 \cdot \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} \right).$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von dem vorigen nur durch das Glied $-\frac{T_0}{A} N$. Da nun N nur positiv sein kann, so kann dieses Glied nur negativ sein, und man sieht daraus, was sich auch durch unmittelbare Betrachtung leicht ergibt, dass man unter den oben in Bezug auf die Wärmemittheilung festgestellten Bedingungen die grösstmögliche Arbeit erhält, wenn der ganze Kreisprocess umkehrbar ist, und dass durch jeden Umstand, welcher bewirkt, dass einer der in dem Kreisprocesse stattfindenden Vorgänge nicht umkehrbar ist, die Grösse der Arbeit abnimmt.

Die Gleichung (2) führt hiernach zu dem gesuchten Werthe der Arbeit auf einem Wege, welcher dem gewöhnlichen gerade entgegengesetzt ist, indem man nicht, wie sonst, die während der verschiedenen Vorgänge gethanen Arbeitsgrössen einzeln bestimmt und dann addirt, sondern von dem Maximum der Arbeit ausgeht, und die durch die einzelnen Unvollkommenheiten des Processes entstandenen Arbeitsverluste davon abzieht.

Machen wir in Bezug auf die Mittheilung der Wärme die beschränkende Bedingung, dass auch die ganze Wärmemenge Q_1 dem Körper bei einer bestimmten Temperatur T_1 mitgetheilt werde, so lässt sich der diese Wärmemenge umfassende Theil des Integrals ebenfalls ohne Weiteres ausführen, und giebt:

$$\frac{Q_1}{T_1},$$

wodurch die für das Maximum der Arbeit geltende Gleichung (3) folgende Form annimmt:

$$(4) \quad W = \frac{Q_1}{A} \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_1}.$$

In dieser speciellen Form ist die Gleichung schon früher von W. Thomson und Rankine aus der Verbindung des von mir modificirten Carnot'schen Satzes mit dem Satze von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit abgeleitet ¹⁾.

10. Bevor wir von diesen Betrachtungen, welche für alle thermodynamischen Maschinen gelten, zur Behandlung der Dampfmaschine übergehen können, muss noch erst einiges über das Verhalten der Dämpfe im Maximum der Dichte voraufgeschickt werden.

Die Gleichungen, welche die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie in ihrer Anwendung auf die Dämpfe im Maximum der Dichte darstellen, habe ich schon in meiner älteren Abhandlung vom Jahre 1850 „über die bewegende Kraft der Wärme etc.“ entwickelt, und zu verschiedenen Folgerungen angewandt. Da ich indessen in meiner letzten Abhandlung „über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie“ für den ganzen Gegenstand einen etwas anderen Gang der Darstellung eingeschlagen habe, so halte ich es, wie schon erwähnt, der grösseren Einheit und Uebersichtlichkeit wegen für zweckmässiger, nur diese letzte Abhandlung als bekannt

¹⁾ S. *Phil. Mag.* Juli 1851.

vorauszusetzen. Ich werde daher aus den in ihr gewonnenen Resultaten jene Gleichungen hier auf einem anderen Wege noch einmal ableiten.

Es wurde in dieser Abhandlung, um die zuerst aufgestellten allgemeinen Gleichungen auf einen etwas specielleren Fall anzuwenden, angenommen, dass die einzige auf den veränderlichen Körper wirkende fremde Kraft, welche bei der Bestimmung der äusseren Arbeit Berücksichtigung verdient, ein äusserer Druck sei, dessen Stärke an allen Punkten der Oberfläche gleich, und dessen Richtung überall auf dieselbe senkrecht sei, und dass ferner dieser Druck sich immer nur so langsam ändere, und daher in jedem Augenblick von der ihm entgegenwirkenden Ausdehnungskraft des Körpers um so wenig verschieden sei, dass beide in der Rechnung als gleich betrachtet werden können. Bezeichnen wir dann mit p den Druck, mit v das Volumen und mit T die absolute Temperatur des Körpers, welche letztere wir statt der vom Gefrierpuncte an gezählten Temperatur t in die Formeln einführen wollen, weil diese dadurch eine einfachere Gestalt annehmen, so lauten die Gleichungen, welche sich für diesen Fall ergeben haben, folgendermaassen:

$$(III.) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = A \cdot \frac{dp}{dT},$$

$$(IV.) \quad \frac{dQ}{dv} = A \cdot T \frac{dp}{dT}.$$

¹⁾ [Man kann statt der hier unter (IV.) angeführten Gleichung, welche in der vorigen Abhandlung unter (13a) Seite 150 gegeben wurde, auch die dort unter (12) gegebene Gleichung hinschreiben, welche, wenn man T als die absolute Temperatur betrachtet, und in den Differentialcoefficienten statt der vom Gefrierpuncte an gezählten Temperatur die absolute Temperatur einführt, von selbst die dort in der Anmerkung unter (12a) angeführte Form annimmt. Ich will der Uebersichtlichkeit wegen hier alle drei Gleichungen neben einander stellen, und zwar in folgender Reihenfolge:

$$(a) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = A \cdot \frac{dp}{dT}$$

$$(b) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dv}$$

$$(c) \quad \frac{dQ}{dv} = A \cdot T \frac{dp}{dT}.$$

Von diesen drei Gleichungen bildet die erste den Ausdruck des ersten, und die zweite den Ausdruck des in seiner veränderten Form angewandten zweiten Hauptsatzes. Die dritte erhält man durch Vereinigung beider Hauptsätze. 1864.]

Diese Gleichungen sollen nun auf den noch specielleren Fall der Dämpfe im Maximum der Dichte angewandt werden.

11. Es sei von dem Stoffe, dessen Dampf betrachtet werden soll, die Masse M gegeben, welche sich in einem ganz geschlossenen, ausdehnسامen Gefässe befinde, und zwar der Theil m im dampfförmigen und der übrige Theil $M - m$ im tropfbar flüssigen Zustande. Diese gemischte Masse soll nun den veränderlichen Körper bilden, auf welchen die vorigen Gleichungen zu beziehen sind.

Wenn die Temperatur T der Masse und ihr Volumen v , d. h. der Rauminhalt des Gefässes, gegeben sind, so ist dadurch der Zustand der Masse, soweit er hier in Betracht kommt, vollkommen bestimmt. Da nämlich der Dampf der Voraussetzung nach immer in Berührung mit tropfbarer Flüssigkeit, und daher im Maximum der Dichte bleibt, so hängt sein Zustand, ebenso wie der der Flüssigkeit, nur von der Temperatur T ab. Es kommt also nur noch darauf an, ob auch die Grösse der beiden in verschiedenen Zuständen befindlichen Theile bestimmt ist. Dazu ist die Bedingung gegeben, dass diese beiden Theile zusammen gerade den Rauminhalt des Gefässes ausfüllen müssen. Bezeichnet man also das Volumen einer Gewichtseinheit Dampf im Maximum der Dichte bei der Temperatur T mit s , und das einer Gewichtseinheit Flüssigkeit mit σ , so muss sein:

$$\begin{aligned} v &= ms + (M - m)\sigma \\ &= m(s - \sigma) + M\sigma. \end{aligned}$$

Die Grösse s kommt im Folgenden immer nur in der Verbindung $s - \sigma$ vor, und wir wollen daher für diese Differenz einen besonderen Buchstaben einführen, indem wir setzen:

$$(5) \quad u = s - \sigma,$$

wodurch die vorige Gleichung in

$$(6) \quad v = mu + M\sigma$$

übergeht, und daraus ergibt sich:

$$(7) \quad m = \frac{v - M\sigma}{u}.$$

Durch diese Gleichung ist, da u und σ Functionen von T sind, m als Function von T und v bestimmt.

12. Um nun die Gleichungen (III.) und (IV.) auf unseren Fall anwenden zu können, müssen wir zunächst die Grössen $\frac{dQ}{dv}$ und $\frac{dQ}{dT}$ bestimmen.

Nehmen wir erstens an, das Gefäss dehne sich soviel aus, dass sein Rauminhalt um dv zunehme, so muss dabei der Masse, um ihre Temperatur constant zu erhalten, eine Wärmemenge mitgetheilt werden, welche allgemein durch

$$\frac{dQ}{dv} dv$$

dargestellt wird. Da nun diese Wärmemenge nur zu der während der Ausdehnung stattfindenden Dampfbildung verbraucht wird, so lässt sie sich, wenn die Verdampfungswärme für die Masseneinheit mit r bezeichnet wird, auch durch

$$r \frac{dm}{dv} dv$$

darstellen, und man kann also setzen:

$$\frac{dQ}{dv} = r \frac{dm}{dv},$$

woraus sich, da nach (7)

$$\frac{dm}{dv} = \frac{1}{u}$$

ist, ergibt:

$$(8) \quad \frac{dQ}{dv} = \frac{r}{u}.$$

Nehmen wir zweitens an, die Temperatur der Masse solle, während der Rauminhalt des Gefässes constant bleibt, um dT erhöht werden, so wird die dazu nöthige Wärmemenge allgemein durch

$$\frac{dQ}{dT} dT$$

dargestellt. Diese Wärmemenge besteht aus drei Theilen.

1) Der tropfbar flüssige Theil $M - m$ der ganzen Masse muss um dT erwärmt werden, wozu, wenn c die specifische Wärme der Flüssigkeit bedeutet, die Wärmemenge

$$(M - m) c dT$$

nöthig ist.

2) Der dampfförmige Theil m muss ebenfalls um dT erwärmt werden, wird dabei aber zugleich so viel zusammengedrückt, dass

er sich für die erhöhte Temperatur $T + dT$ wieder im Maximum der Dichte befindet. Die Wärmemenge, welche einer Masseneinheit Dampf während ihrer Zusammendrückung mitgetheilt werden muss, damit sie bei jeder Dichte gerade die Temperatur hat, für welche diese Dichte das Maximum ist, wollen wir für eine Temperaturerhöhung um dT allgemein mit $h dT$ bezeichnen, worin h eine Grösse ist, welche vorläufig ihrem Werthe und selbst ihrem Vorzeichen nach unbekannt ist. Danach wird die für unseren Fall nöthige Wärmemenge durch

$$mh dT$$

dargestellt.

3) Es geht bei der Erwärmung noch eine kleine Menge des vorher flüssigen Theils in den dampfförmigen Zustand über, welche allgemein durch $\frac{dm}{dT} dT$ dargestellt wird, und die Wärmemenge

$$r \frac{dm}{dT} dT$$

gebraucht. Hierin ist nach Gleichung (7):

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dT} &= - \frac{v - M\sigma}{u^2} \cdot \frac{du}{dT} - \frac{M}{u} \cdot \frac{d\sigma}{dT} \\ &= - \frac{m}{u} \cdot \frac{du}{dT} - \frac{M}{u} \cdot \frac{d\sigma}{dT}, \end{aligned}$$

wodurch der vorige Ausdruck in

$$- r \left(\frac{m}{u} \cdot \frac{du}{dT} + \frac{M}{u} \cdot \frac{d\sigma}{dT} \right) dT$$

übergeht.

Fasst man diese drei Wärmemengen zusammen, und setzt ihre Summe gleich $\frac{dQ}{dT} dT$, so erhält man:

$$(9) \quad \frac{dQ}{dT} = M \left(c - \frac{r}{u} \cdot \frac{d\sigma}{dT} \right) + m \left(h - c - \frac{r}{u} \cdot \frac{du}{dT} \right).$$

13. Von diesen für $\frac{dQ}{dv}$ und $\frac{dQ}{dT}$ gefundenen Ausdrücken

muss nun noch, wie es in der Gleichung (III.) angedeutet ist, der erstere nach T und der letztere nach v differentiirt werden. Bedenkt man dabei, dass die Grösse M constant ist, die Grössen u , σ , r , c und h sämmtlich nur Functionen von T sind, und allein die Grösse m eine Function von T und v ist, so erhält man:

$$(10) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dv} \right) = \frac{1}{u} \cdot \frac{dr}{dT} - \frac{r}{u^2} \cdot \frac{du}{dT}$$

$$\frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \left(h - c - \frac{r}{u} \cdot \frac{du}{dT} \right) \frac{dm}{dv},$$

oder wenn man für $\frac{dm}{dv}$ seinen Werth $\frac{1}{u}$ setzt:

$$(11) \quad \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \frac{h - c}{u} - \frac{r}{u^2} \cdot \frac{du}{dT}.$$

Durch Einsetzung der in (10), (11) und (8) gegebenen Ausdrücke in (III.) und IV.) ergeben sich die gesuchten Gleichungen, welche die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie für Dämpfe im Maximum der Dichte darstellen, nämlich:

$$(V.) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = A \cdot u \frac{dp}{dT}$$

$$(VI.) \quad r = A \cdot T u \frac{dp}{dT}.$$

und aus der Combination beider erhält man noch:

$$(12) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = \frac{r}{T} \text{ 1).}$$

14. Mit Hülfe dieser Gleichungen wollen wir nun einen Fall behandeln, welcher im Folgenden so oft vorkommen wird, dass es zweckmässig ist, die darauf bezüglichen Resultate im Voraus festzustellen.

1) [Wenn man diese drei Gleichungen in folgender Reihenfolge schreibt:

$$(a) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = A \cdot u \frac{dp}{dT}$$

$$(b) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = \frac{r}{T}$$

$$(c) \quad r = A \cdot T u \frac{dp}{dT},$$

so entsprechen sie genau den drei ebenfalls unter (a), (b) und (c) angeführten Gleichungen der vorigen Anmerkung, Seite 168. Die erste der beiden die Grösse h enthaltenden Gleichungen ist also eine Folge des ersten, und die zweite eine Folge des zweiten Hauptsatzes in seiner veränderten Form, während die dritte Gleichung, welche h nicht enthält, aus einer Verbindung beider Hauptsätze hervorgeht. 1864.]

Es sei nämlich angenommen, das vorher betrachtete Gefäss mit der darin befindlichen theils flüssigen, theils dampfförmigen Masse ändere sein Volumen, *ohne dass der Masse Wärme mitgetheilt oder entzogen werde*. Dann wird zugleich mit dem Volumen auch die Temperatur und die Grösse des im dampfförmigen Zustande befindlichen Theiles der Masse sich ändern, und ausserdem wird, da bei der Volumenänderung der Druck des eingeschlossenen Dampfes wirksam ist, welcher bei der Ausdehnung eine äussere Kraft überwindet, und bei der Zusammendrückung von einer äusseren Kraft überwunden wird, von der Wärme, welche den Dampfdruck hervorbringt, eine positive oder negative äussere Arbeit gethan.

Es sollen nun unter diesen Umständen die Grösse des dampfförmigen Theiles m , das Volumen v und die Arbeit W als Functionen der Temperatur T bestimmt werden.

15. Wenn das Volumen und die Temperatur um die beliebigen unendlich kleinen Grössen dv und dT geändert werden sollen, so wird die Wärmemenge, welche dazu der Masse mitgetheilt werden muss, dem Vorigen nach durch die Summe

$$r \frac{dm}{dv} dv + \left[(M - m)c + mh + r \frac{dm}{dT} \right] dT$$

ausgedrückt. Diese Summe muss in Folge der jetzt gestellten Bedingung, dass der Masse weder Wärme mitgetheilt noch entzogen werden soll, gleich Null gesetzt werden. Dadurch erhalten wir, wenn wir zugleich für

$$\frac{dm}{dv} dv + \frac{dm}{dT} dT$$

einfach dm schreiben, die Gleichung:

$$(13) \quad r dm + m(h - c) dT + McdT = 0.$$

Setzen wir hierin nach (12):

$$h - c = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}$$

und schreiben wieder für $\frac{dr}{dT} dT$, da r nur eine Function von T ist, einfach dr , so kommt:

$$r dm + mdr - \frac{mr}{T} dT + McdT = 0$$

oder:

$$(14) \quad d(mr) - \frac{mr}{T} dT + Mc dT = 0^1).$$

Dividirt man diese Gleichung durch T , und bedenkt, dass

$$\frac{d(mr)}{T} - \frac{mr}{T^2} dT = d\left(\frac{mr}{T}\right)$$

ist, so erhält man:

$$(15) \quad d\left(\frac{mr}{T}\right) + Mc \frac{dT}{T} = 0.$$

Da die spezifische Wärme einer Flüssigkeit sich mit der Temperatur nur langsam ändert, so wollen wir die Grösse c im Folgenden immer als constant betrachten. Dann lässt sich die vorige Gleichung ohne Weiteres integriren, und giebt:

$$\frac{mr}{T} + Mc \log T = \text{Const.}$$

oder, wenn die anfänglichen Werthe von T , r und m mit T_1 , r_1 und m_1 bezeichnet werden:

$$(VII.) \quad \frac{mr}{T} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - Mc \log \frac{T}{T_1} \text{)}.$$

Durch diese Gleichung ist, wenn r als Function der Tempe-

¹⁾ [Es versteht sich von selbst, dass die in (13) und (14) an der linken Seite stehenden Ausdrücke, welche für den Fall, wo der Masse weder Wärme mitgetheilt noch Wärme entzogen wird, = 0 sind, im Allgemeinen = dQ gesetzt werden müssen. Man hat also für jede beliebige Volumen- und Temperaturänderung, wobei zugleich die Menge des dampfförmigen Theiles sich in entsprechender Weise ändert, die Gleichungen:

$$\begin{aligned} dQ &= r dm + m(h - c) dT + Mc dT \\ &= d(mr) - \frac{mr}{T} dT + Mc dT, \end{aligned}$$

deren vielfache Anwendbarkeit leicht ersichtlich ist. 1864.]

²⁾ [Wenn man die Annahme, dass c constant sei, nicht machen will, so lautet das Integral der Gleichung (15):

$$\frac{mr}{T} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - M \int_{T_1}^T \frac{c dT}{T},$$

worin die im letzten Gliede angedeutete Integration sich ausführen lässt, sobald c als Function der Temperatur gegeben ist. In entsprechender Weise lassen sich auch im Folgenden alle diejenigen Gleichungen, welche ein Integral enthalten, bei dessen Ausführung c als constant betrachtet wurde abändern. Ich habe es nicht für nöthig gehalten, die Gleichungen in dieser Form noch besonders hinzuschreiben, weil diese Abänderung ganz von selbst verständlich ist. 1864.]

ratur als bekannt vorausgesetzt werden kann, wie es beim Wasserdampfe nach den Versuchen von Regnault der Fall ist, auch m als Function der Temperatur bestimmt.

Um von dem Verhalten dieser Function eine ungefähre Anschauung zu geben, habe ich einige für einen besonderen Fall berechnete Werthe in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es ist nämlich angenommen, das Gefäss enthalte zu Anfange kein tropfbar flüssiges Wasser, sondern sei gerade mit Wasserdampf vom Maximum der Dichte angefüllt, so dass also in der vorigen Gleichung $m_1 = M$ zu setzen ist, und es finde nun eine Ausdehnung des Gefässes statt. Wenn das Gefäss zusammengedrückt werden sollte, so dürfte man die Annahme, dass zu Anfange kein flüssiges Wasser vorhanden sei, nicht machen, weil dann der Dampf nicht im Maximum der Dichte bleiben, sondern durch die bei der Zusammendrückung erzeugte Wärme überhitzt werden würde. Bei der Ausdehnung dagegen bleibt der Dampf nicht nur im Maximum der Dichte, sondern es schlägt sich sogar ein Theil desselben nieder, und die dadurch entstehende Verminderung von m ist es eben, um welche es sich in der Tabelle handelt. Die anfängliche Temperatur ist zu 150° C. angenommen, und es sind für die Zeitpunkte, wo die Temperatur durch die Ausdehnung auf 125° , 100° etc. gesunken ist, die entsprechenden Werthe von $\frac{m}{M}$ angegeben. Die vom Gefrierpunkte ab gezählte Temperatur ist, wie schon früher, zum Unterschiede von der durch T dargestellten absoluten Temperatur, mit t bezeichnet:

t	150°	125°	100°	75°	50°	25°
$\frac{m}{M}$	1	0,956	0,911	0,866	0,821	0,776

16. Um die zwischen dem Volumen v und der Temperatur stattfindende Beziehung auszudrücken, hat man zunächst die Gleichung (6), nämlich:

$$v = mu + M\sigma.$$

Die hierin vorkommende Grösse σ , welche das Volumen einer Gewichtseinheit Flüssigkeit bedeutet, ändert sich mit der Temperatur sehr wenig, und da ausserdem der ganze Werth von σ gegen u sehr klein ist, so können wir die kleinen Aenderungen, welche

er erleidet, um so mehr vernachlässigen, und wir wollen daher σ und somit auch das Product $M\sigma$ als constant betrachten. Es kommt also nur noch darauf an, das Product mu zu bestimmen. Dazu braucht man nur in der Gleichung (VII.) für r den in (VI.) gegebenen Ausdruck zu substituiren, wodurch man erhält:

$$(VIII.) \quad mu \frac{dp}{dT} = m_1 u_1 \left(\frac{dp}{dT} \right)_1 - \frac{Mc}{A} \log \frac{T}{T_1}.$$

Der hierin vorkommende Differentialcoefficient $\frac{dp}{dT}$ ist als bekannt anzusehen, wenn p selbst als Function der Temperatur bekannt ist, und somit ist durch diese Gleichung das Product mu bestimmt, und aus ihm erhält man durch Addition von $M\sigma$ die gesuchte Grösse v .

In der folgenden Tabelle ist wieder eine Reihe von Werthen des Bruches $\frac{v}{v_1}$ zusammengestellt, welche sich für denselben Fall, auf den sich die vorige Tabelle bezieht, aus dieser Gleichung ergeben. Ausserdem sind zur Vergleichung noch diejenigen Werthe von $\frac{v}{v_1}$ hinzugefügt, welche man erhalten würde, wenn die beiden bisher in der Dampfmaschinentheorie gewöhnlich gemachten Annahmen richtig wären, 1. dass der Dampf bei der Ausdehnung ohne sich theilweise niederzuschlagen gerade im Maximum der Dichte bleibe, 2. dass er dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folge. Nach diesen Annahmen würde

$$\frac{v}{v_1} = \frac{p_1}{p} \cdot \frac{T}{T_1}$$

sein.

t	150°	125°	100°	75°	50°	25°
$\frac{v}{v_1}$	1	1,88	3,90	9,23	25,7	88,7
$\frac{p_1}{p} \cdot \frac{T}{T_1}$	1	1,98	4,16	10,21	29,7	107,1

17. Es bleibt endlich noch die bei der Volumenänderung gethane Arbeit zu bestimmen. Dazu haben wir allgemein die Gleichung:

$$(16) \quad W = \int_{v_1}^{\cdot} p dv.$$

Nun ist nach Gleichung (6), wenn darin σ als constant betrachtet wird:

$$dv = d(mu)$$

also

$$p dv = p d(mu),$$

wofür man auch schreiben kann:

$$(17) \quad p dv = d(mup) - mu \frac{dp}{dT} dT.$$

Hierin könnte man für $mu \frac{dp}{dT}$ den durch die Gleichung (VIII.) gegebenen Ausdruck setzen, und dann die Integration ausführen. Indessen erhält man das Resultat gleich in einer etwas bequemeren Form durch folgende Substitution. Nach (VI.) ist:

$$mu \frac{dp}{dT} dT = \frac{1}{A} \cdot \frac{mr}{T} dT,$$

und hieraus ergibt sich unter Anwendung der Gleichung (14.):

$$mu \frac{dp}{dT} dT = \frac{1}{A} [d(mr) + McdT].$$

Dadurch geht (17) über in:

$$p dv = d(mup) - \frac{1}{A} [d(mr) + McdT]^1),$$

und durch Integration dieser Gleichung erhält man:

$$(IX.) \quad W = mup - m_1 u_1 p_1 + \frac{1}{A} [m_1 r_1 - mr + Mc(T_1 - T)],$$

woraus sich, da die Grössen mr und mu schon durch die vorigen Gleichungen bekannt sind, W berechnen lässt.

Auch diese Rechnung habe ich für den obigen speciellen Fall ausgeführt, wobei sich für $\frac{W}{M}$, d. h. für die von der Masseneinheit bei der Ausdehnung gethane Arbeit, die in der Tabelle angeführten Werthe ergeben haben. Als Masseneinheit ist ein Ki-

¹⁾ [Wenn man die Annahme, dass σ constant sei, nicht machen, und vielmehr einen streng richtigen Ausdruck von $p dv$ haben will, so braucht man zu dem im Texte stehenden Ausdrücke nur noch das Glied $Mpd\sigma$ hinzuzufügen. 1864.]

logramm und als Arbeitseinheit ein Kilogramm-Meter gewählt. Für $\frac{1}{A}$ ist der von Joule gefundene Werth 423,55 angewandt ¹⁾.

Zur Vergleichung mit den Zahlen der Tabelle will ich noch anführen, dass man für diejenige Arbeit, welche während der Verdampfung selbst dadurch gethan wird, dass der sich bildende Dampf den äusseren Gegendruck überwindet, in dem Falle, wo 1 Kilogr. Wasser bei der Temperatur 150° und unter dem entsprechenden Drucke verdampft, den Werth 18700 erhält.

t	150°	125°	100°	75°	50°	25°
$\frac{W}{M}$	0	11300	23200	35900	49300	63700 ²⁾

18. Wir wenden uns nun zur Betrachtung der Dampfmaschine selbst.

In der nebenstehenden schematischen Fig. 8, welche nur

Fig. 8.



dazu dienen soll, den Ueberblick über die ganze zum Gange einer gewöhnlichen Dampfmaschine gehörige Reihe von Vorgängen zu erleichtern, stelle A den Dampfkessel vor, dessen Inhalt durch die Wärmequelle auf der constanten Temperatur T_1 erhalten wird. Aus diesem tritt ein Theil des Dampfes in den Cylinder B , und treibt den Stempel ein gewisses Stück in die Höhe. Dann wird der Cylinder vom

¹⁾ $\frac{1}{A}$ ist das Arbeitsäquivalent für die Einheit der Wärme, und die obige Zahl bedeutet also, dass die Wärmemenge, welche 1 Kilogr. Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen vermag, wenn sie in mechanische Arbeit verwandelt wird, eine Arbeitsgrösse von 423,55 Kilogr.-M. giebt.

²⁾ [Ueber einige Näherungsformeln, welche von Zeuner angewandt sind, um die hier und in Abhandlung II. gewonnenen Resultate auf leichtere Weise berechnen zu können, siehe den *Zusatz*.]

Dampfkessel abgeschlossen, und der in ihm enthaltene Dampf treibt den Stempel durch Expansion noch höher. Darauf wird der Cylinder mit dem Raume C in Verbindung gesetzt, welcher den Condensator vorstellen soll. Von diesem soll angenommen werden, dass er nicht durch eingespritztes Wasser, sondern durch Abkühlung von aussen kalt erhalten werde, was, wie schon oben bemerkt, keinen wesentlichen Unterschied in den Resultaten hervorbringt, aber die Betrachtung vereinfacht. Die constante Temperatur des Condensators möge T_0 heissen. Während der Verbindung des Cylinders mit dem Condensator geht der Stempel den ganzen vorher durchlaufenen Weg wieder zurück, und dadurch wird aller Dampf, welcher nicht gleich von selbst in den Condensator strömte, in diesen hineingetrieben, und schlägt sich hier nieder. Es kommt nun noch, um den Cyclus von Operationen zu vollenden, darauf an, die durch den Dampfniederschlag entstandene Flüssigkeit in den Kessel zurückzuschaffen. Dazu dient die kleine Pumpe D , deren Gang so regulirt wird, dass sie beim Aufgange des Stempels gerade so viel Flüssigkeit aus dem Condensator aufsaugt, wie durch den oben erwähnten Dampfniederschlag in ihn hineingekommen ist, und diese Flüssigkeitsmenge wird dann beim Niedergange des Stempels in den Kessel zurückgepresst. Wenn sie sich hier wieder bis zur Temperatur T_1 erwärmt hat, so befindet sich Alles wieder im Anfangszustande, und dieselbe Reihe von Vorgängen kann von Neuem beginnen. Wir haben es also hier mit einem vollständigen Kreisprocesse zu thun.

Bei den gewöhnlichen Dampfmaschinen tritt der Dampf nicht bloß von Einer, sondern abwechselnd von beiden Seiten in den Cylinder. Dadurch entsteht aber nur der Unterschied, dass während eines Auf- und Niederganges des Stempels statt eines Kreisprocesses zwei stattfinden, und es genügt auch in diesem Falle, für Einen derselben die Arbeit zu bestimmen, um daraus die während irgend einer Zeit im Ganzen gethane Arbeit ableiten zu können ¹⁾.

19. Zu dieser Bestimmung wollen wir, wie es auch sonst zu geschehen pflegt, den Cylinder als eine für Wärme undurchdringliche Hülle betrachten, indem wir den während eines Hubes statt-

¹⁾ Der geringe Unterschied, dass an der einen Seite des Stempels der Raum durch die Stempelstange etwas verengt ist, kann dabei leicht berücksichtigt werden.

findenden Wärmeaustausch zwischen den Cylinderwänden und dem Dampfe vernachlässigen.

Die im Cylinder befindliche Masse kann immer nur aus Dampf *im Maximum der Dichte* mit etwas beigemischter Flüssigkeit bestehen. Es ist nämlich aus dem Vorigen ersichtlich, dass der Dampf bei der nach dem Abschlusse vom Kessel im Cylinder stattfindenden Ausdehnung, wenn ihm dabei von aussen keine Wärme zugeführt wird, nicht in den überhitzten Zustand übergehen kann, sondern sich vielmehr zum Theil niederschlagen muss, und bei anderen weiter unten zu erwähnenden Vorgängen, welche allerdings eine geringe Ueberhitzung zur Folge haben könnten, wird sie dadurch verhindert, dass der Dampf beim Einstromen immer etwas tropfbare Flüssigkeit mit in den Cylinder reisst, und mit dieser in Berührung bleibt.

Die Menge dieser dem Dampfe beigemischten Flüssigkeit ist nicht bedeutend, und da sie grösstentheils in feinen Tröpfchen durch den Dampf verbreitet ist, und daher schnell an den Temperaturänderungen, welche der Dampf während der Ausdehnung erleidet, theilnehmen kann, so wird man keine erhebliche Ungenauigkeit begehen, wenn man in der Rechnung für jeden bestimmten Zeitpunkt die Temperatur der ganzen im Cylinder befindlichen Masse als gleich betrachtet.

Ferner wollen wir, um die Formeln nicht von vorn herein zu complicirt zu machen, zunächst die ganze Arbeit bestimmen, welche von dem Dampfdrucke gethan wird, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, wieviel von dieser Arbeit wirklich nutzbar wird, und wieviel dagegen in der Maschine selbst zur Ueberwindung der Reibungen, und zur Bewegung der Pumpen, welche ausser der in der Figur angedeuteten zum Betriebe der Maschine noch nöthig sind, wieder verbraucht wird. Dieser Theil der Arbeit lässt sich auch nachträglich noch bestimmen und in Abzug bringen, wie weiter unten gezeigt werden soll.

In Bezug auf die Reibung des Stempels im Cylinder ist übrigens zu bemerken, dass die zu ihrer Ueberwindung verbrauchte Arbeit nicht ganz als verloren zu betrachten ist. Durch diese Reibung wird nämlich Wärme erzeugt, und dadurch wird das Innere des Cylinders wärmer erhalten, als es sonst sein würde, und somit die Kraft des Dampfes vermehrt.

Endlich wollen wir, da es zweckmässig ist, zunächst die Wirkungen einer möglichst vollkommenen Maschine kennen zu ler-

nen, bevor der Einfluss der einzelnen in der Wirklichkeit vorkommenden Unvollkommenheiten untersucht wird, zu dieser vorläufigen Betrachtung noch zwei Voraussetzungen hinzufügen, welche weiterhin wieder aufgegeben werden sollen. Nämlich *erstens*, dass der Zuleitungskanal vom Dampfkessel zum Cylinder und der Ableitungskanal vom Cylinder zum Condensator oder zur Atmosphäre so weit seien, oder der Gang der Dampfmaschine so langsam sei, dass der Druck in dem mit dem Kessel in Verbindung stehenden Theile des Cylinders gleich dem im Kessel selbst, und ebenso der Druck auf der anderen Seite des Stempels gleich dem Drucke im Condensator oder dem atmosphärischen Drucke zu setzen ist, und *zweitens*, dass kein schädlicher Raum vorhanden sei.

20. Unter diesen Umständen lassen sich die während eines Kreisprocesses gethanen Arbeitsgrößen mit Hülfe der oben gewonnenen Resultate ohne weitere Rechnung hinschreiben, und geben als Summe einen einfachen Ausdruck.

Die ganze bei einem Aufgange des Stempels aus dem Kessel in den Cylinder tretende Masse heisse M , und davon sei der Theil m_1 dampfförmig und der Theil $M - m_1$ tropfbar flüssig. Der Raum, welchen diese Masse einnimmt, ist, wenn u_1 den zu T_1 gehörigen Werth von u bedeutet:

$$m_1 u_1 + M\sigma.$$

Der Stempel wird also so weit gehoben, dass dieser Raum unter ihm frei wird, und da dieses unter der Wirkung des zu T_1 gehörigen Druckes p_1 geschieht, so ist die während dieses ersten Vorganges gethane Arbeit, welche W_1 heisse:

$$(18) \quad W_1 = m_1 u_1 p_1 + M\sigma p_1.$$

Die nun folgende Expansion werde so weit fortgesetzt, bis die Temperatur der im Cylinder eingeschlossenen Masse von dem Werthe T_1 bis zu einem zweiten gegebenen Werthe T_2 herabgesunken ist. Die hierbei gethane Arbeit, welche W_2 heisse, ergibt sich unmittelbar aus der Gleichung (IX.), wenn darin als Endtemperatur T_2 genommen, und auch für die anderen in der Gleichung vorkommenden Größen die entsprechenden Werthe gesetzt werden, nämlich:

$$(19) \quad W_2 = m_2 u_2 p_2 - m_1 u_1 p_1 + \frac{1}{A} [m_1 r_1 - m_2 r_2 + M c (T_1 - T_2)].$$

Bei der hierauf beginnenden Herabdrückung des Stempels

wird die Masse, welche zu Ende der Ausdehnung den Raum

$$m_2 u_2 + M\sigma$$

einnahm, aus dem Cylinder in den Condensator getrieben, wobei der constante Gegendruck p_0 zu überwinden ist. Die dabei von diesem Drucke gethane negative Arbeit ist:

$$(20) \quad W_3 = - m_2 u_2 p_0 - M\sigma p_0.$$

Während nun der Stempel der kleinen Pumpe so weit in die Höhe geht, dass unter ihm der Raum $M\sigma$ frei wird, wirkt der im Condensator stattfindende Druck p_0 fördernd, und thut die Arbeit:

$$(21) \quad W_4 = M\sigma p_0.$$

Beim Heruntergange dieses Stempels endlich muss der im Kessel stattfindende Druck p_1 überwunden werden, und thut daher die negative Arbeit:

$$(22) \quad W_5 = - M\sigma p_1.$$

Durch Addition dieser fünf Grössen erhält man für die ganze während des Kreisprocesses von dem Dampfdrucke, oder, wie man auch sagen kann, von der Wärme gethane Arbeit, welche W' heisse, den Ausdruck:

$$(X.) \quad W' = \frac{1}{A} [m_1 r_1 - m_2 r_2 + Mc (T_1 - T_2)] + m_2 u_2 (p_2 - p_0).$$

Aus dieser Gleichung muss noch die Grösse m_2 eliminirt werden. Diese Grösse kommt, wenn man für u_2 den aus (VI.) hervorgehenden Werth

$$\frac{r_2}{A \cdot T_2 \left(\frac{dp}{dT} \right)_2}$$

setzt, nur in der Verbindung $m_2 r_2$ vor, und für dieses Product giebt die Gleichung (VII.) den Ausdruck:

$$m_2 r_2 = m_1 r_1 \frac{T_2}{T_1} - Mc T_2 \log \frac{T_2}{T_1}.$$

Durch Einsetzung dieses Ausdruckes erhält man eine Gleichung, in welcher auf der rechten Seite nur noch bekannte Grössen vorkommen, denn die Massen m_1 und M und die Temperaturen T_1 , T_2 und T_0 werden als unmittelbar gegeben angenommen, und die Grössen r , p und $\frac{dp}{dT}$ werden als Functionen der Temperatur als bekannt vorausgesetzt.

21. Wenn man in der Gleichung (X.) $T_2 = T_1$ setzt, so erhält man die Arbeit für den Fall, dass die Maschine ohne Expansion arbeitet, nämlich:

$$(23) \quad W' = m_1 u_1 (p_1 - p_0).$$

Will man dagegen die Annahme machen, dass die Expansion so weit getrieben werde, bis der Dampf sich durch die Ausdehnung von der Temperatur des Kessels bis zu der des Condensators abgekühlt hat, was freilich vollständig nicht ausführbar ist, aber doch den Gränzfall bildet, dem man sich so weit wie möglich nähern muss, so braucht man nur $T_2 = T_0$ zu setzen, wodurch man erhält:

$$(24) \quad W' = \frac{1}{A} [m_1 r_1 - m_0 r_0 + Mc (T_1 - T_0)].$$

Wenn man hieraus noch $m_0 r_0$ mittels der vorher angeführten Gleichung, in welcher auch $T_2 = T_0$ zu setzen ist, eliminirt, so kommt:

$$(XI.) \quad W' = \frac{1}{A} \left[m_1 r_1 \frac{T_1 - T_0}{T_1} + Mc \left(T_1 - T_0 + T_0 \log \frac{T_0}{T_1} \right) \right]^1).$$

22. Schreibt man die vorige Gleichung in folgender Gestalt:

$$(25) \quad W' = m_1 r_1 \cdot \frac{T_1 - T_0}{A T_1} + Mc (T_1 - T_0) \cdot \frac{1}{A} \left(1 + \frac{T_0}{T_1 - T_0} \log \frac{T_0}{T_1} \right),$$

so stellen die beiden hierin vorkommenden Producte $Mc(T_1 - T_0)$

¹⁾ Die vorstehenden Gleichungen, welche die Arbeit unter den beiden am Schlusse des §. 19 angeführten vereinfachenden Voraussetzungen darstellen, hatte ich schon vor längerer Zeit entwickelt, und auch schon im Sommer 1854 in meinen Vorlesungen an der Berliner Universität öffentlich vorgetragen. Als später im Anfange des Jahres 1855 die *Phil. Trans. of the R. Soc. of London for the year 1854* erschienen, fand ich darin eine Abhandlung von Rankine „*On the Geometrical Representation of the Expansive Action of Heat and the Theory of Thermodynamic Engines*“, und war erstaunt zu sehen, dass Rankine fast zu derselben Zeit ganz unabhängig und auf einem anderen Wege zu Gleichungen gelangt war, welche nicht nur ihrem wesentlichen Inhalte nach, sondern auch ihrer Form nach fast vollständig mit den meinigen übereinstimmten, nur dass Rankine den Umstand, dass dem Dampfe beim Einströmen in den Cylindrer eine Quantität tropfbarer Flüssigkeit beigemischt ist, nicht berücksichtigt hat. Durch die frühere Veröffentlichung dieser Abhandlung war mir freilich für diesen Theil meiner Entwicklungen die Priorität verloren gegangen, indessen war mir diese Uebereinstimmung doch in sofern erfreulich, als sie mir eine Garantie dafür bot, dass die angewandte Betrachtungsweise wirklich naturgemäss sei.

und $m_1 r_1$ zusammen die während eines Kreisprocesses von der Wärmequelle abgegebene Wärmemenge dar. Das erstere ist nämlich die Wärmemenge, welche nöthig ist, um die aus dem Condensator mit der Temperatur T_0 kommende Masse M im flüssigen Zustande bis T_1 zu erwärmen, und das letztere die Wärmemenge, welche dazu verbraucht wird, den Theil m_1 bei der Temperatur T_1 in Dampf zu verwandeln. Da m_1 wenig kleiner ist, als M , so ist die letztere Wärmemenge bei Weitem grösser, als die erstere.

Um die beiden Factoren, mit welchen diese beiden Wärmemengen in der Gleichung (25) multiplicirt sind, bequemer mit einander vergleichen zu können, wollen wir den zu $Mc(T_1 - T_0)$ gehörigen Factor in eine etwas andere Form bringen. Führen wir nämlich zur Abkürzung den Buchstaben s mit der Bedeutung

$$(26) \quad s = \frac{T_1 - T_0}{T_1}$$

ein, so ist:

$$\frac{T_0}{T_1 - T_0} = \frac{1 - s}{s}$$

$$\frac{T_0}{T_1} = 1 - s,$$

und wir erhalten daher:

$$1 + \frac{T_0}{T_1 - T_0} \log \frac{T_0}{T_1} = 1 + \frac{1 - s}{s} \log (1 - s)$$

$$= 1 - \frac{1 - s}{s} \left(\frac{s}{1} + \frac{s^2}{2} + \frac{s^3}{3} + \text{etc.} \right)$$

$$= \frac{s}{1.2} + \frac{s^2}{2.3} + \frac{s^3}{3.4} + \text{etc.}$$

Dadurch geht die Gleichung (25) oder (XI) über in:

$$(27) \quad W' = m_1 r_1 \cdot \frac{s}{A} + Mc(T_1 - T_0) \cdot \frac{s}{A} \left(\frac{1}{1.2} + \frac{s}{2.3} + \frac{s^2}{3.4} + \text{etc.} \right)$$

Der Werth der in Klammern geschlossenen unendlichen Reihe, welche den Factor der Wärmemenge $Mc(T_1 - T_0)$ von dem der Wärmemenge $m_1 r_1$ unterscheidet, variirt, wie man sich leicht überzeugt, während s von 0 bis 1 wächst, zwischen $\frac{1}{2}$ und 1.

23. Für diesen zuletzt betrachteten Fall, wo der Dampf sich durch Expansion bis zur Temperatur des Condensators abkühlt, kann man den Ausdruck für die Arbeit auch sehr leicht auf einem anderen Wege erhalten, ohne die verschiedenen Vorgänge, aus welchen der Kreisprocess besteht, einzeln zu verfolgen.

In diesem Falle ist nämlich der Kreisprocess in allen seinen Theilen umkehrbar. Man kann sich denken, dass im Condensator bei der Temperatur T_0 die Verdampfung stattfindet, und die Masse M , wovon der Theil m_0 dampfförmig und der Theil $M - m_0$ tropfbar flüssig sei, in den Cylinder trete, und den Stempel in die Höhe treibe, dass dann beim Niedergange des Stempels der Dampf zuerst soweit comprimirt werde, bis seine Temperatur auf T_1 gestiegen sei, und darauf in den Kessel gepresst werde, und dass endlich mittelst der kleinen Pumpe die Masse M wieder als tropfbare Flüssigkeit aus dem Kessel in den Condensator geschafft werde, und sich bis zur Anfangstemperatur T_0 abkühle. Hierbei durchläuft der Stoff dieselben Zustände, wie früher, nur in umgekehrter Reihenfolge. Die Wärmemittheilungen oder Wärmeentziehungen finden in entgegengesetztem Sinne, aber in derselben Grösse und bei denselben Temperaturen der Masse statt, und alle Arbeitsgrössen haben entgegengesetzte Vorzeichen, aber dieselben numerischen Werthe.

Daraus folgt, dass in diesem Falle in dem Kreisprocesse keine uncompensirte Verwandlung vorkommt. Man hat daher in der Gleichung (2) $N = 0$ zu setzen, und bekommt dadurch die schon unter (3) angeführte Gleichung, in welcher nur der Uebereinstimmung wegen W' statt W zu schreiben ist:

$$W' = \frac{1}{A} \left(Q_1 - T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} \right).$$

Hierin bedeutet Q_1 für unseren Fall die der Masse M im Dampfkessel mitgetheilte Wärme, und es ist daher:

$$Q_1 = m_1 r_1 + Mc(T_1 - T_0).$$

Bei der Bestimmung des Integralen $\int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T}$ müssen die beiden einzelnen in Q_1 enthaltenen Wärmemengen $Mc(T_1 - T_0)$ und $m_1 r_1$ besonders betrachtet werden. Um für die erstere die Integration auszuführen, schreibe man das Wärmeelement dQ in der Form $McdT$, dann lautet dieser Theil des Integralen:

$$Mc \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T} = Mc \log \frac{T_1}{T_0}.$$

Während der Mittheilung der letzteren Wärmemenge ist die Tem-

peratur constant gleich T_1 , und der auf diese Wärmemenge bezügliche Theil des Integrales ist daher einfach :

$$\frac{m_1 r_1}{T_1}.$$

Durch Einsetzung dieser Werthe geht der vorige Ausdruck von W' in den folgenden über:

$$\begin{aligned} W' &= \frac{1}{A} \left[m_1 r_1 + Mc (T_1 - T_0) - T_0 \left(\frac{m_1 r_1}{T_1} + Mc \log \frac{T_1}{T_0} \right) \right] \\ &= \frac{1}{A} \left[m_1 r_1 \frac{T_1 - T_0}{T_1} + Mc \left(T_1 - T_0 + T_0 \log \frac{T_1}{T_0} \right) \right], \end{aligned}$$

und dieses ist derselbe in Gleichung (XI.) enthaltene Ausdruck, welchen wir vorher durch die successive Bestimmung der einzelnen während des Kreisprocesses gethanen Arbeitsgrößen gefunden haben.

24. Es folgt hieraus, dass, wenn die Temperaturen, bei welchen der die Wirkung der Wärme vermittelnde Stoff die von der Wärmequelle gelieferte Wärme aufnimmt, oder Wärme nach aussen abgibt, als im Voraus gegeben betrachtet werden, dann die Dampfmaschine unter den bei der Ableitung der Gleichung (XI.) gemachten Voraussetzungen, eine vollkommene Maschine ist, indem sie für eine bestimmte ihr mitgetheilte Wärmemenge eine so grosse Arbeit liefert, wie nach der mechanischen Wärmetheorie bei denselben Temperaturen überhaupt möglich ist.

Anders verhält es sich aber, wenn man auch jene Temperaturen nicht als im Voraus gegeben, sondern als ein veränderliches Element betrachtet, welches bei der Beurtheilung der Maschine mit berücksichtigt werden muss.

Darin, dass die Flüssigkeit während ihrer Erwärmung und Verdampfung viel niedrigere Temperaturen, als das Feuer, hat, und also die Wärme, welche ihr mitgetheilt wird, dabei von einer höheren zu niederen Temperaturen übergehen muss, liegt eine in N nicht mit einbegriffene uncompensirte Verwandlung, welche in Bezug auf die Nutzbarmachung der Wärme einen grossen Verlust zur Folge hat. Die Arbeit, welche bei der Dampfmaschine aus der Wärmemenge $m_1 r_1 + Mc(T_1 - T_0) = Q_1$ gewonnen werden kann, ist, wie man aus Gleichung (27) ersieht, etwas kleiner als

$$\frac{Q_1}{A} \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_1}.$$

Könnte man dagegen dieselbe Wärmemenge Q_1 einem veränderlichen Körper bei der Temperatur des Feuers, welche T' heißen möge, mittheilen, während die Temperatur der Wärmeentziehung, wie vorher, T_0 wäre, so würde die in diesem Falle möglicherweise zu gewinnende Arbeit nach Gleichung (4) durch

$$\frac{Q_1}{A} \cdot \frac{T' - T_0}{T'}$$

dargestellt werden.

Um die Werthe dieser Ausdrücke in einigen Beispielen vergleichen zu können, sei die Temperatur t_0 des Condensators zu 50°C . festgesetzt, und für den Kessel seien die Temperaturen 110° , 150° und 180°C . angenommen, von denen die beiden ersten ungefähr der Niederdruckmaschine und der gewöhnlichen Hochdruckmaschine entsprechen, und die letzte etwa als die Gränze der bisjetzt in der Praxis bei den Dampfmaschinen angewandten Temperaturen zu betrachten ist. Für diese Fälle hat der von den Temperaturen abhängige Bruch folgende Werthe:

t_1	110°	150°	180°
$\frac{T_1 - T_0}{T_1}$	0,157	0,236	0,287

Wogegen der entsprechende Werth für die Temperatur t' des Feuers, wenn wir diese nur zu 1000°C . annehmen, 0,746 ist.

25. Es ist somit leicht zu erkennen, was schon S. Carnot, und nach ihm viele andere Autoren ausgesprochen haben, dass man, um die durch Wärme getriebenen Maschinen vortheilhafter einzurichten, hauptsächlich darauf bedacht sein muss, das Temperaturintervall $T_1 - T_0$ zu erweitern.

So ist z. B. von den calorischen Luftmaschinen nur dann zu erwarten, dass sie einen wesentlichen Vortheil vor den Dampfmaschinen erlangen, wenn es gelingt, sie bei bedeutend höheren Temperaturen arbeiten zu lassen, als die Dampfmaschinen, bei welchen die Gefahr der Explosion die Anwendung zu hoher Temperaturen verbietet. Derselbe Vortheil lässt sich aber auch mit überhitztem Dampfe erreichen, denn sobald der Dampf von der Flüssigkeit getrennt ist, kann man ihn ebenso gefahrlos noch weiter erhitzen, wie ein permanentes Gas. Maschinen, welche

den Dampf in diesem Zustande anwenden, können manche Vortheile der Dampfmaschinen mit denen der Luftmaschinen vereinigen, und es ist daher von ihnen wohl eher ein practischer Erfolg zu erwarten, als von den Luftmaschinen.

Bei den oben erwähnten Maschinen, in welchen ausser dem Wasser noch eine zweite flüchtigere Substanz angewandt wird, ist das Intervall $T_1 - T_0$ dadurch erweitert, dass T_0 erniedrigt ist. Man hat auch schon daran gedacht, auf dieselbe Weise das Intervall auch nach der oberen Seite hin zu erweitern, indem man noch eine dritte Flüssigkeit hinzufügte, welche weniger flüchtig wäre, als das Wasser. Dann würde also das Feuer unmittelbar die am wenigsten flüchtige der drei Substanzen verdampfen, diese durch ihren Niederschlag die zweite, und diese die dritte. Dem Principe nach ist nicht daran zu zweifeln, dass diese Verbindung vortheilhaft sein würde; wie gross aber die practischen Schwierigkeiten sein werden, welche sich der Ausführung entgegen stellen, lässt sich natürlich im Voraus nicht übersehen.

26. Ausser der eben besprochenen Unvollkommenheit der gewöhnlichen Dampfmaschinen, welche in ihrem Wesen selbst begründet ist, leiden diese Maschinen noch an mehreren anderen Unvollkommenheiten, welche mehr der practischen Ausführung zuzuschreiben sind.

Eine davon ist schon in den obigen Entwicklungen berücksichtigt, und in der Gleichung (X.) mit einbegriffen, nämlich die, dass man die Expansion lange nicht so weit treiben kann, bis der Dampf im Cylinder die Temperatur des Condensators erreicht hat. Nimmt man z. B. die Temperatur des Kessels zu 150° und die des Condensators zu 50° an, so ergiebt sich aus der Tabelle des §. 16, dass zu jenem Zwecke die Expansion bis zum 26fachen des ursprünglichen Volumens fortschreiten müsste, während man sie in der Wirklichkeit, wegen mancher bei grosser Expansion eintretender Uebelstände, gewöhnlich nur bis zum 3- oder 4fachen, und höchstens bis zum 10fachen Volumen geschehen lässt.

Zwei andere Unvollkommenheiten dagegen sind im Vorigen ausdrücklich ausgeschlossen, nämlich erstens die, *dass der Druck des Dampfes im einen Theile des Cylinders geringer als im Kessel, und im anderen Theile grösser als im Condensator ist*, und zweitens *das Vorhandensein des schädlichen Raumes*.

Wir müssen daher die früheren Betrachtungen jetzt in der

Weise erweitern, dass auch diese Unvollkommenheiten mit berücksichtigt werden.

27. Der Einfluss, welchen die Verschiedenheit des Druckes im Kessel und im Cylinder auf die Arbeit ausübt, ist bisher wohl am vollständigsten in dem Werke von de Pambour „*Théorie des Machines à Vapeur*“ behandelt, und es sei mir gestattet, bevor ich selbst auf diesen Gegenstand eingehe, das Wesentlichste jener Behandlungsweise, nur mit etwas anderer Bezeichnung und unter Fortlassung der Grössen, welche sich auf die Reibung beziehen, hier voraufzuschicken, um leichter nachweisen zu können, inwiefern sie den neueren Kenntnissen über die Wärme nicht mehr entspricht, und zugleich die neue Behandlungsweise, welche meiner Meinung nach an ihre Stelle treten muss, daran anzuknüpfen.

28. Die Grundlage der Pambour'schen Theorie bilden die beiden schon eingangs erwähnten Gesetze, welche damals ziemlich allgemein auf den Wasserdampf angewandt wurden. Erstens das Watt'sche Gesetz, dass die Summe der latenten und freien Wärme constant sei. Aus diesem Gesetze zog man den Schluss, dass, wenn ein Quantum Wasserdampf im Maximum der Dichte in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle eingeschlossen sei, und der Rauminhalt dieser Hülle vergrößert oder verkleinert werde, dabei der Dampf weder überhitzt werde, noch sich theilweise niederschlage, sondern gerade im Maximum der Dichte bleibe; und dieses sollte stattfinden, ganz unabhängig davon, in welcher Weise die Volumenänderung geschehe, ob der Dampf dabei einen seiner Expansivkraft entsprechenden Druck zu überwinden habe, oder nicht. Dasselbe Verhalten des Dampfes setzte Pambour im Cylinder der Dampfmaschine voraus, indem er auch von den Wassertheilchen, welche in diesem Falle dem Dampfe beigemischt sind, nicht annahm, dass sie einen merklichen ändernden Einfluss ausüben könnten.

Um nun den Zusammenhang, welcher für Dampf im Maximum der Dichte zwischen Volumen und Temperatur oder Volumen und Druck besteht, näher angeben zu können, wandte Pambour zweitens das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz auf den Dampf an. Daraus erhält man, wenn man das Volumen eines Kilogramm Dampf bei 100° im Maximum der Dichte nach Gay-Lussac zu 1,696 Cubikmeter annimmt, und bedenkt, dass der dabei stattfindende Druck von einer Atmosphäre 10333 Kilogramm

auf ein Quadratmeter beträgt, und man für irgend eine andere Temperatur t das Volumen und den Druck unter Zugrundelegung derselben Einheiten mit v und p bezeichnet, die Gleichung:

$$(28) \quad v = 1,696 \cdot \frac{10333}{p} \cdot \frac{273 + t}{273 + 100}$$

Hierin braucht man nur noch für p die aus der Spannungsreihe bekannten Werthe zu setzen, um für jede Temperatur das unter jenen Voraussetzungen richtige Volumen berechnen zu können.

29. Da nun aber in den Formeln für die Arbeit der Dampfmaschine das Integral $\int p dv$ eine Hauptrolle spielt, so war es, um dieses auf bequeme Weise berechnen zu können, nothwendig, eine möglichst einfache Formel zwischen v und p allein zu haben.

Die Gleichungen, welche man erhalten würde, wenn man mittelst einer der gebräuchlichen empirischen Formeln für p die Temperatur t aus der vorigen Gleichung eliminiren wollte, würden zu complicirt ausfallen, und Pambour zog es daher vor, eine besondere empirische Formel für diesen Zweck zu bilden, welcher er nach dem Vorgange von Navier folgende allgemeine Gestalt gab:

$$(29) \quad v = \frac{B}{b + p},$$

worin B und b Constante sind. Diese Constanten suchte er nun so zu bestimmen, dass die aus dieser Formel berechneten Volumina möglichst genau mit den aus der vorigen Formel berechneten übereinstimmten. Da dieses aber für alle bei den Dampfmaschinen vorkommende Druckgrößen nicht mit hinlänglicher Genauigkeit möglich ist, so berechnete er zwei verschiedene Formeln, für Maschinen *mit* und *ohne* Condensator.

Die erstere lautet:

$$(29 a) \quad v = \frac{20000}{1200 + p},$$

und schliesst sich der obigen Formel (28) am besten zwischen $2/3$ und $3 1/2$ Atmosphären an, ist aber auch noch in einem etwas weiteren Intervall, etwa zwischen $1/2$ und 5 Atmosphären anwendbar.

Die zweite, für Maschinen ohne Condensator bestimmte, dagegen lautet:

$$(29 b) \quad v = \frac{21232}{3020 + p}$$

Sie ist zwischen 2 und 5 Atmosphären am genauesten, und das ganze Intervall ihrer Anwendbarkeit reicht etwa von $1\frac{1}{3}$ bis 10 Atmosphären.

30. Die von den Dimensionen der Dampfmaschine abhängigen Grössen, welche bei der Bestimmung der Arbeit in Betracht kommen, sollen hier, etwas abweichend von Pambour, folgendermaassen bezeichnet werden. Der ganze Raum, welcher während eines Hubes im Cylinder für den Dampf frei wird, mit Einschluss des schädlichen Raumes, heisse v' . Der schädliche Raum soll von dem ganzen Raume den Bruchtheil ϵ bilden, so dass also der schädliche Raum durch $\epsilon v'$ und der von der Stempelfläche beschriebene Raum durch $(1 - \epsilon) v'$ dargestellt wird. Ferner sei der Theil des ganzen Raumes, welcher bis zum Momente des Abschlusses des Cylinders vom Dampfkessel für den Dampf frei geworden ist, ebenfalls mit Einschluss des schädlichen Raumes, mit $e v'$ bezeichnet. Demnach wird der von der Stempelfläche während des Dampfzutrittes beschriebene Raum durch $(e - \epsilon) v'$ und der während der Expansion beschriebene Raum durch $(1 - e) v'$ ausgedrückt.

Um nun zunächst die während des Dampfzutrittes gethane Arbeit zu bestimmen, muss der während dieser Zeit im Cylinder wirksame Druck bekannt sein. Dieser ist jedenfalls kleiner, als der Druck im Kessel, weil sonst kein Strömen des Dampfes stattfinden würde; wie gross aber diese Differenz ist, lässt sich nicht allgemein angeben, da sie nicht nur von der Einrichtung der Maschine abhängt, sondern auch davon, wie weit der Maschinist die im Dampfzuleitungsrohre befindliche Klappe geöffnet hat, und mit welcher Geschwindigkeit sich die Maschine bewegt. Durch Aenderung dieser Umstände kann jene Differenz innerhalb weiter Grenzen variiren. Auch braucht der Druck im Cylinder nicht während der ganzen Zeit des Zuströmens constant zu sein, weil sowohl die Stempelgeschwindigkeit, als auch die von dem Ventil oder dem Schieber frei gelassene Zuströmungsöffnung veränderlich ist.

In Bezug auf den letzteren Umstand nimmt Pambour an, dass der mittlere Druck, welcher bei der Bestimmung der Arbeit in Rechnung zu bringen ist, mit hinlänglicher Genauigkeit gleich demjenigen Drucke gesetzt werden könne, welcher zu Ende des Einströmens im Momente des Abschlusses vom Kessel im Cylind-

der stattfindet. Obwohl ich es nicht für zweckmässig halte, eine solche Annahme, welche nur für die numerische Berechnung in Ermangelung sichrerer Data zu Hülfe genommen ist, gleich in die allgemeinen Formeln mit einzuführen, so muss ich doch hier bei der Auseinandersetzung seiner Theorie seinem Verfahren folgen.

Den im Momente des Abschlusses im Cylinder stattfindenden Druck bestimmt Pambour mittelst der von ihm festgestellten Beziehung zwischen Volumen und Druck, indem er dabei voraussetzt, dass die während der Zeiteinheit und somit auch die während eines Hubes aus dem Kessel in den Cylinder tretende Dampfmenge durch besondere Beobachtungen bekannt ist. Wir wollen dem Früheren entsprechend die ganze während eines Hubes in den Cylinder tretende Masse mit M , und den dampfförmigen Theil derselben mit m bezeichnen. Da diese Masse, von welcher Pambour nur den dampfförmigen Theil berücksichtigt, im Momente des Abschlusses den Raum ev' ausfüllt, so hat man, wenn man den in diesem Momente stattfindenden Druck mit p_2 bezeichnet, nach Gleichung (29):

$$ev' = \frac{m \cdot B}{b + p_2}$$

woraus folgt:

$$(30) \quad p_2 = \frac{m \cdot B}{ev'} - b.$$

Multipliziert man diese Grösse mit dem bis zu demselben Momente von der Stempelfläche beschriebenen Raume $(e - \varepsilon)v'$, so erhält man für den ersten Theil der Arbeit den Ausdruck:

$$(31) \quad W_1 = mB \cdot \frac{e - \varepsilon}{e} - v'(e - \varepsilon)b.$$

Das Gesetz, nach welchem sich der Druck während der nun folgenden Expansion ändert, ergibt sich ebenfalls aus der Gleichung (29). Sei das veränderliche Volumen in irgend einem Momente mit v und der dazugehörige Druck mit p bezeichnet, so hat man:

$$p = \frac{m \cdot B}{v} - b.$$

Diesen Ausdruck muss man in das Integral $\int p dv$ einsetzen, und dann die Integration von $v = ev'$ bis $v = v'$ ausführen, wodurch man als zweiten Theil der Arbeit erhält:

$$(32) \quad W_2 = mB \cdot \log \frac{1}{e} - v' (1 - e) b.$$

Um die bei dem Rückgange des Stempels von dem Gegendrucke gethane negative Arbeit zu bestimmen, muss der Gegendruck selbst bekannt sein. Wir wollen, ohne für jetzt darauf einzugehen, wie sich dieser Gegendruck zu dem im Condensator stattfindenden Drucke verhält, den mittleren Gegendruck mit p_0 bezeichnen, so dass die von ihm gethane Arbeit durch

$$(33) \quad W_3 = -v' (1 - \varepsilon) p_0$$

dargestellt wird.

Endlich bleibt noch die Arbeit übrig, welche dazu verwandt werden muss, um die Flüssigkeitsmenge M wieder in den Kessel zurückzupressen. Pambour hat diese Arbeit nicht besonders berücksichtigt, sondern hat sie in die Reibung der Maschine mit eingeschlossen. Da ich sie indessen in meine Formeln, um den Cyclus der Operationen vollständig zu haben, mit aufgenommen habe, so will ich sie zur leichteren Vergleichung auch hier hinzufügen. Wie sich aus den bei dem früher betrachteten Beispiele aufgestellten Gleichungen (21) und (22) ergibt, wird diese Arbeit, wenn p_1 den Druck im Kessel und p_0 den im Condensator bedeutet, im Ganzen durch

$$(34) \quad W_4 = -M\sigma (p_1 - p_0)$$

dargestellt. Für unseren jetzigen Fall, wo wir unter p_0 nicht den Druck im Condensator selbst, sondern in dem mit dem Condensator in Verbindung stehenden Theile des Cylinders verstehen, ist dieser Ausdruck freilich nicht ganz genau; da aber wegen der Kleinheit der Grösse σ der ganze Ausdruck einen so geringen Werth hat, dass er kaum der Berücksichtigung verdient, so können wir eine im Verhältnisse zu dem schon kleinen Werthe wiederum kleine Ungenauigkeit um so mehr vernachlässigen, und wollen daher den Ausdruck in derselben Form auch hier beibehalten.

Durch Addition dieser vier einzelnen Arbeitsgrössen erhält man die ganze während des Kreisprocesses gethane Arbeit, nämlich:

$$(35) \quad W' = mB \left(\frac{e - \varepsilon}{e} + \log \frac{1}{e} \right) - v' (1 - \varepsilon) (b + p_0) - M\sigma (p_1 - p_0).$$

31. Will man die Arbeit endlich noch, statt auf einen einzelnen Hub, während dessen die Dampfmenge m wirksam ist, lie-

ber auf die Gewichtseinheit Dampf beziehen, so braucht man den vorigen Werth nur durch m zu dividiren. Wir wollen dabei den Bruch $\frac{M}{m}$, welcher das Verhältniss der ganzen in den Cylinder tretenden Masse zu dem dampfförmigen Theile derselben darstellt, und somit etwas grösser als 1 ist, mit l , ferner den Bruch $\frac{v'}{m}$, d. h. den Raum, welcher der Gewichtseinheit Dampf im Cylinder im Ganzen geboten wird, mit V , und den Bruch $\frac{W'}{m}$, oder die der Gewichtseinheit Dampf entsprechende Arbeit, mit W bezeichnen. Dann kommt:

$$(XII.) \quad W = B \left(\frac{e - \varepsilon}{e} + \log \frac{1}{e} \right) - V(1 - \varepsilon)(b + p_0) - l\sigma(p_1 - p_0).$$

In dieser Gleichung kommt nur ein Glied vor, welches von dem Volumen V abhängt, und zwar enthält es V als Factor. Da dieses Glied negativ ist, so folgt daraus, dass die Arbeit, welche man mittelst einer Gewichtseinheit Dampf erhalten kann, unter sonst gleichen Umständen am grössten ist, wenn das Volumen, welches dem Dampfe im Cylinder geboten wird, möglichst klein ist. Der kleinste Werth des Volumens, welchem man sich, wenn man ihn auch nie ganz erreicht, doch mehr und mehr nähern kann, ist derjenige, welchen man findet, wenn man annimmt, dass die Maschine so langsam gehe, oder der Zuströmungskanal so weit sei, dass im Cylinder derselbe Druck p_1 stattfinde wie im Kessel. Dieser Fall giebt also das Maximum der Arbeit. Ist bei gleichem Dampfzustrome die Ganggeschwindigkeit grösser, oder bei gleicher Ganggeschwindigkeit der Dampfzustrom geringer, so erhält man in beiden Fällen mittelst derselben Dampfmenge eine kleinere Arbeit.

32. Bevor wir von hier aus dazu übergehen, nach der mechanischen Wärmetheorie dieselbe Reihe von Vorgängen in ihrem Zusammenhange zu betrachten, wird es zweckmässig sein, einen derselben, welcher noch einer speciellen Untersuchung bedarf, vorher einzeln zu behandeln, um die darauf bezüglichen Resultate im Voraus festzustellen, nämlich *das Einströmen des Dampfes in den schädlichen Raum und in den Cylinder, wenn er hier einen geringeren Druck zu überwinden hat, als den, mit welchem er aus dem Kessel getrieben wird.* Ich kann bei dieser Untersuchung

ganz nach denselben Principien verfahren, welche ich schon in einem früheren Aufsätze ¹⁾ zur Behandlung einiger ähnlicher Fälle angewandt habe.

Der aus dem Kessel kommende Dampf tritt zuerst in den schädlichen Raum, comprimirt hier den vom vorigen Hube noch vorhandenen Dampf von geringer Dichte, und füllt den dadurch frei werdenden Raum aus, und wirkt dann drückend gegen den Stempel, welcher der Annahme nach wegen verhältnissmässig geringer Belastung so schnell zurückweicht, dass der Dampf nicht schnell genug folgen kann, um im Cylinder dieselbe Dichte zu erreichen, wie im Kessel.

Unter solchen Umständen müsste, wenn aus dem Kessel gerade nur gesättigter Dampf austräte, dieser im Cylinder überhitzt werden, indem die lebendige Kraft der Einströmungsbewegung sich hier in Wärme verwandelt; da aber der Dampf etwas fein vertheiltes Wasser mit sich führt, so wird von diesem ein Theil durch die überschüssige Wärme verdampfen, und dadurch der übrige Dampf im gesättigten Zustande erhalten werden.

Wir müssen uns nun die Aufgabe stellen: *wenn erstens der Anfangszustand der ganzen in Betracht kommenden Masse, sowohl der schon vorher im schädlichen Raume befindlichen, als auch*

¹⁾ „Ueber das Verhalten des Dampfes bei der Ausdehnung unter verschiedenen Umständen;“ [Abhandlung II. dieser Sammlung.] Ueber diesen Aufsatz und eine damit zusammenhängende im *Phil. Mag.* mitgetheilte Notiz sagt Helmholtz bei seiner Berichterstattung in den von der *Physikalischen Gesellschaft* zu Berlin herausgegebenen „Fortschritten der Physik“ Jahrg. 1850 und 51, S. 582, dass dieselben seiner Meinung nach in mehreren Punkten principiell unrichtig seien. Die Gründe, welche er dafür anführt, sind mir aber nicht verständlich geworden. Es werden mir Ansichten zugeschrieben, die ich nie gehabt habe, und ihnen gegenüber Sätze ausgesprochen, die ich nie bestritten habe, und die sogar zum Theil die Grundlage meiner eigenen Arbeiten über die mechanische Wärmetheorie bilden, und dabei ist das Ganze so allgemein gehalten, dass es mir unmöglich gewesen ist, zu erkennen, in wiefern jene Ansichten aus meinen Worten folgen, oder diese Sätze meine Schlüsse widerlegen sollen. Ich sehe mich daher zu einer Vertheidigung meiner früheren Arbeiten gegen diesen Tadel nicht veranlasst. Da indessen die hier folgende Entwicklung, wie oben gesagt, ganz auf denselben Ansichten beruht, von welchen ich damals geleitet wurde, so wird Helmholtz vielleicht auch in ihr dieselben principiellen Fehler wiederfinden. Für diesen Fall sehe ich seinen Einwendungen entgegen, nur möchte ich ihn dann ersuchen, etwas specieller auf die Sache einzugehen.

der aus dem Kessel neu hinzukommenden, ferner die Grösse der Arbeit, welche während des Einströmens von dem auf den Stempel wirkenden Drucke gethan wird, und endlich der Druck, welcher im Momente des Abschlusses vom Kessel im Cylinder stattfindet, gegeben sind, dann zu bestimmen, wieviel von der im Cylinder befindlichen Masse in diesem Momente dampfförmig ist.

33. Die vor dem Einströmen im schädlichen Raume befindliche Masse, von welcher der Allgemeinheit wegen angenommen werden soll, dass sie theils flüssig, theils dampfförmig sei, heisse μ und der davon dampfförmige Theil μ_0 . Der Druck dieses Dampfes und die dazugehörige absolute Temperatur mögen vorläufig mit p_0 und T_0 bezeichnet werden, ohne dass damit gesagt sein soll, dass dieses genau dieselben Werthe seien, welche auch für den Condensator gelten. Der Druck und die Temperatur im Kessel sollen wie früher p_1 und T_1 , die aus dem Kessel in den Cylinder strömende Masse M und der davon dampfförmige Theil m_1 heissen. Der während des Einströmens auf den Stempel ausgeübte Druck braucht, wie schon erwähnt, nicht constant zu sein. Wir wollen denjenigen Druck den *mittleren* nennen und mit p' bezeichnen, mit welchem der von der Stempelfläche während der Zeit des Einströmens beschriebene Raum multiplicirt werden muss, um dieselbe Arbeit zu erhalten, welche von dem veränderlichen Drucke gethan wird. Der im Momente des Abschlusses im Cylinder wirklich stattfindende Druck und die dazugehörige Temperatur seien durch p_2 und T_2 und endlich die Grösse, um deren Bestimmung es sich handelt, nämlich der von der ganzen jetzt im Cylinder vorhandenen Masse $M + \mu$ dampfförmige Theil durch m_2 dargestellt.

Zur Bestimmung dieser Grösse denken wir uns die Masse $M + \mu$ auf irgend einem Wege in ihren Anfangszustand zurückgeführt, z. B. folgendermaassen. Der dampfförmige Theil m_2 wird im Cylinder durch Herabdrücken des Stempels condensirt, wobei vorausgesetzt wird, dass der Stempel auch in den schädlichen Raum eindringen könne. Zugleich wird der Masse in irgend einer Weise fortwährend soviel Wärme entzogen, dass ihre Temperatur constant T_2 bleibt. Dann wird von der ganzen flüssigen Masse der Theil M in den Kessel zurückgepresst, wo er wieder die ursprüngliche Temperatur T_1 annimmt. Dadurch ist im Kessel derselbe Zustand wie vor dem Einströmen wieder hergestellt, indem

es nicht darauf ankommt, ob gerade *dieselbe* Masse m_1 , welche vorher dampfförmig war, es auch jetzt wieder ist, oder ob eine *gleich grosse andere* Masse an ihre Stelle getreten ist ¹⁾. Der übrige Theil μ wird zuerst im flüssigen Zustande von T_2 bis T_0 abgekühlt, und bei dieser Temperatur verwandelt sich der Theil μ_0 in Dampf, wobei der Stempel soweit zurückweicht, dass dieser Dampf wieder seinen ursprünglichen Raum einnehmen kann.

34. Hiermit hat die Masse $M + \mu$ einen vollständigen Kreisprocess durchgemacht, auf welchen wir nun den Satz anwenden können, dass die Summe aller während eines Kreisprocesses von der Masse aufgenommenen Wärmemengen der ganzen dabei gethanen äusseren Arbeit äquivalent sein muss.

Es sind nach einander folgende Wärmemengen aufgenommen:

1) Im Kessel, wo die Masse M von der Temperatur T_2 bis T_1 erwärmt und bei der letzteren Temperatur der Theil m_1 in Dampf verwandelt werden musste:

$$m_1 r_1 + M c (T_1 - T_2).$$

2) Bei der Condensation des Theiles m_2 bei der Temperatur T_2 :

$$- m_2 r_2.$$

3) Bei der Abkühlung des Theiles μ von T_2 bis T_0 :

$$- \mu c (T_2 - T_0).$$

¹⁾ [Es befindet sich nämlich am Schlusse der Operation im Kessel eben so viel flüssiges Wasser und eben so viel Dampf, beide von der Temperatur T_1 , wie zu Anfang, und dadurch ist der ursprüngliche Zustand, soweit es für unsere Betrachtung nöthig ist, wieder hergestellt; denn es handelt sich für unsere Betrachtung nicht darum, welche der vorhandenen Molecüle dem dampfförmigen, und welche dem flüssigen Theile der ganzen Masse angehören, sondern nur darum, wie gross der dampfförmige, und wie gross der flüssige Theil ist. Wollte man, dass am Schlusse wieder genau dieselben Molecüle dem dampfförmigen Theile angehören, wie zu Anfang, so brauchte man nur anzunehmen, dass das in den Kessel zurückgepresste Wasser nicht nur seiner Menge nach, sondern auch seinen Molecülen nach, genau dasselbe sei, wie das, welches vorher aus dem Kessel heraustrat, und dass ferner von diesem Wasser, nachdem es die Temperatur T_1 angenommen hat, die früher dampfförmige Menge m_1 wieder verdampfe, und dafür eine eben so grosse Menge des vorhandenen Dampfes sich niederschlage, wobei natürlich der ganzen im Kessel befindlichen Masse keine Wärme mitgetheilt oder entzogen zu werden brauchte, weil die zur Verdampfung verbrauchte und die durch den Dampf niederschlag erzeugte Wärme sich compensiren würden. 1864.]

4) Bei der Verdampfung des Theiles μ_0 bei der Temperatur T_0 :

$$\mu_0 r_0.$$

Die im Ganzen aufgenommene Wärmemenge, welche Q heisse, ist also:

$$(36) \quad Q = m_1 r_1 - m_2 r_2 + Mc(T_1 - T_2) + \mu_0 r_0 - \mu c(T_2 - T_0).$$

Die Arbeitsgrössen ergeben sich folgendermaassen:

1) Um den von der Stempelfläche während des Einströmens beschriebenen Raum zu bestimmen, weiss man, dass der ganze zu Ende dieser Zeit von der Masse $M + \mu$ eingenommene Raum

$$m_2 u_2 + (M + \mu) \sigma$$

ist. Hiervon muss der schädliche Raum abgezogen werden. Da dieser zu Anfange bei der Temperatur T_0 von der Masse μ ausgefüllt wurde, wovon der Theil μ_0 dampfförmig war, so lässt er sich durch

$$\mu_0 u_0 + \mu \sigma$$

darstellen. Zieht man diese Grösse von der vorigen ab, und multiplicirt den Rest mit dem mittleren Drucke p'_1 , so erhält man als erste Arbeit:

$$(m_2 u_2 + M\sigma - \mu_0 u_0) p'_1.$$

2) Die Arbeit bei der Condensation der Masse m_2 ist:

$$- m_2 u_2 p_2.$$

3) Beim Zurückpressen der Masse M in den Kessel:

$$- M\sigma p_1.$$

4) Bei der Verdampfung des Theiles μ_0 :

$$\mu_0 u_0 p_0.$$

Durch Addition dieser vier Grössen erhält man für die ganze Arbeit W den Ausdruck:

$$(37) \quad W = m_2 u_2 (p'_1 - p_2) - M\sigma (p_1 - p'_1) - \mu_0 u_0 (p'_1 - p_0).$$

Setzt man diese für Q und W gefundenen Werthe in die Gleichung (I.) nämlich

$$Q = A \cdot W$$

ein, und bringt die mit m_2 behafteten Glieder auf Eine Seite zusammen, so kommt:

$$(XIII) \quad m_2 [r_2 + A u_2 (p'_1 - p_2)] = m_1 r_1 + Mc(T_1 - T_2) + \mu_0 r_0 - \mu c(T_2 - T_0) + A \mu_0 u_0 (p'_1 - p_0) + A M\sigma (p_1 - p'_1).$$

Mittelst dieser Gleichung kann man aus den als bekannt vorausgesetzten Grössen die Grösse m_2 berechnen.

35. In solchen Fällen, wo der mittlere Druck p'_1 beträchtlich grösser ist, als der Enddruck p_2 , z. B. wenn man annimmt, dass während des grösseren Theiles der Einströmungszeit im Cylinder nahe derselbe Druck stattgefunden habe, wie im Kessel, und erst zuletzt durch Ausdehnung des schon im Cylinder befindlichen Dampfes der Druck auf den geringeren Werth p_2 herabgesunken sei, kann es vorkommen, dass man für m_2 einen Werth findet, der kleiner als $m_1 + \mu_0$ ist, dass also ein Theil des ursprünglich vorhandenen Dampfes sich niedergeschlagen hat. Ist dagegen p'_1 nur wenig grösser oder gar kleiner als p_2 , so findet man für m_2 einen Werth, der grösser als $m_1 + \mu_0$ ist. Dieses letztere ist bei der Dampfmaschine als Regel zu betrachten, und gilt insbesondere auch für den von Pambour angenommenen speciellen Fall, dass $p'_1 = p_2$ ist.

Wir sind somit zu Resultaten gelangt, welche von den Pambour'schen Ansichten wesentlich abweichen. Während dieser für die beiden verschiedenen Arten der Ausdehnung, welche in der Dampfmaschine nach einander vorkommen, ein und dasselbe Gesetz annimmt, nach welchem der ursprünglich vorhandene Dampf sich weder vermehren noch vermindern, sondern immer nur gerade im Maximum der Dichte bleiben soll, haben wir zwei verschiedene Gleichungen gefunden, welche ein entgegengesetztes Verhalten erkennen lassen. Bei der ersten Ausdehnung, während des Einströmens, muss nach der eben gefundenen Gleichung (XIII) noch neuer Dampf entstehen, und bei der weiteren Ausdehnung, nach dem Abschlusse vom Kessel, wobei der Dampf die volle seiner Expansivkraft entsprechende Arbeit thut, muss nach der früher schon entwickelten Gleichung (VII) ein Theil des vorhandenen Dampfes sich niederschlagen.

Da diese beiden entgegengesetzten Wirkungen der Dampfvermehrung und Dampfverminderung, welche auch auf die Grösse der von der Maschine geleisteten Arbeit einen entgegengesetzten Einfluss ausüben müssen, zum Theil einander aufheben, so kann dadurch unter Umständen angenähert dasselbe Endresultat entstehen, wie nach der einfacheren Pambour'schen Annahme. Deshalb darf man jedoch nicht darauf verzichten, die einmal gefundene Verschiedenheit auch zu berücksichtigen, besonders wenn

es sich darum handelt, zu bestimmen, in welcher Weise eine Aenderung in der Einrichtung oder im Gange der Dampfmaschine auf die Grösse ihrer Arbeit einwirkt.

36. Mit Hülfe der in §. 34 einzeln angeführten Wärmemengen kann man nach dem, was in §. 8 gesagt ist, leicht auch die bei der Ausdehnung eintretende uncompensirte Verwandlung bestimmen, indem man das in der Gleichung

$$N = - \int \frac{dQ}{T}$$

vorkommende Integral auf diese Wärmemengen bezieht.

Die Mittheilung der Wärmemengen $m_1 r_1$, $- m_2 r_2$ und $\mu_0 r_0$ geschieht bei constanten Temperaturen, nämlich T_1 , T_2 und T_0 , und diese Theile des Integrals sind daher:

$$\frac{m_1 r_1}{T_1}, - \frac{m_2 r_2}{T_2} \text{ und } \frac{\mu_0 r_0}{T_0}.$$

Für die von den Wärmemengen $Mc (T_1 - T_2)$ und $-\mu c (T_2 - T_0)$ herrührenden Theile des Integrals findet man nach dem schon in §. 23 angewandten Verfahren die Ausdrücke:

$$Mc \log \frac{T_1}{T_2} \text{ und } - \mu c \log \frac{T_2}{T_0}.$$

Indem man die Summe dieser Grössen an die Stelle des obigen Integrals setzt, erhält man für die uncompensirte Verwandlung den Werth:

$$(38) \quad N = - \frac{m_1 r_1}{T_1} + \frac{m_2 r_2}{T_2} - Mc \log \frac{T_1}{T_2} - \frac{\mu_0 r_0}{T_0} + \mu c \log \frac{T_2}{T_0}.$$

37. Wir können uns nun wieder zu dem vollständigen beim Gange der Dampfmaschine stattfindenden Kreisprocesse wenden, und die einzelnen Theile desselben in ähnlicher Weise, wie früher, nach einander betrachten.

Aus dem Dampfkessel, in welchem der Druck p_1 angenommen wird, strömt die Masse M in den Cylinder, und zwar der Theil m_1 dampfförmig, und der übrige Theil tropfbar flüssig. Der während dieser Zeit im Cylinder wirksame mittlere Druck werde, wie oben, mit p'_1 und der Enddruck mit p_2 bezeichnet.

Nun dehnt sich der Dampf aus, bis sein Druck von p_2 bis zu einem gegebenen Werthe p_3 , und demgemäss seine Temperatur von T_2 bis T_3 gesunken ist.

Darauf wird der Cylinder mit dem Condensator, in welchem der Druck p_0 stattfindet, in Verbindung gesetzt, und der Stempel macht die ganze eben vollendete Bewegung wieder zurück. Der Gegen-
druck, welchen er dabei erfährt, ist bei etwas schneller Bewegung grösser als p_0 , und wir wollen daher zum Unterschiede von diesem Werthe den mittleren Gegendruck mit p'_0 bezeichnen.

Der zu Ende der Stempelbewegung im schädlichen Raume bleibende Dampf, welcher für den nächsten Hub in Betracht kommt, steht unter einem Drucke, welcher ebenfalls weder gleich p_0 noch gleich p'_0 zu sein braucht, und daher mit p''_0 bezeichnet werde. Er kann grösser oder kleiner als p'_0 sein, jenachdem der Abschluss von dem Condensator etwas vor oder nach dem Ende der Stempelbewegung eintritt, indem der Dampf im ersteren Falle noch etwas weiter comprimirt wird, im letzteren Falle dagegen Zeit hat, sich durch theilweises Ausströmen in den Condensator noch etwas weiter auszudehnen.

Endlich muss die Masse M noch aus dem Condensator in den Kessel zurückgeschafft werden, wobei, wie früher, der Druck p_0 befördernd wirkt, und der Druck p_1 überwunden werden muss.

38. Die bei diesen Vorgängen gethanen Arbeitsgrössen werden durch ganz ähnliche Ausdrücke dargestellt, wie in dem früher betrachteten einfacheren Falle, nur dass die Indices der Buchstaben in leicht ersichtlicher Weise geändert, und die auf den schädlichen Raum bezüglichen Grössen hinzugefügt werden müssen. Man erhält dadurch folgende Gleichungen.

Für die Zeit des Einströmens nach §. 34, wobei nur noch u''_0 statt u_0 geschrieben werden muss:

$$(39) \quad W_1 = (m_2 u_2 + M \sigma - \mu_0 u''_0) p'_1.$$

Für die Expansion von dem Drucke p_2 bis zum Drucke p_3 nach der Gleichung (IX.), wenn darin $M + \mu$ an die Stelle von M gesetzt wird:

$$(40) \quad W_2 = m_3 u_3 p_3 - m_2 u_2 p_2 + \frac{1}{A} \left[m_2 r_2 - m_3 r_3 + (M + \mu) c (T_2 - T_3) \right].$$

Für den Rückgang des Stempels, wobei der von der Stempelfläche durchlaufene Raum gleich dem ganzen von der Masse $M + \mu$ unter dem Drucke p_3 eingenommenen Raume weniger dem durch $\mu_0 u''_0 + \mu \sigma$ dargestellten schädlichen Raume ist:

$$(41) \quad W_3 = - (m_3 u_3 + M\sigma - \mu_0 u''_0) p'_0.$$

Für die Zurückschaffung der Masse M in den Kessel:

$$(42) \quad W_4 = - M\sigma (p_1 - p_0).$$

Die ganze Arbeit ist demnach:

$$(43) \quad W' = \frac{1}{A} \left[m_2 r_2 - m_3 r_3 + (M + \mu) c (T_2 - T_3) \right] \\ + m_2 u_2 (p'_1 - p_2) + m_3 u_3 (p_3 - p'_0) \\ - M\sigma (p_1 - p'_1 + p'_0 - p_0) - \mu_0 u''_0 (p'_1 - p'_0).$$

Die hierin vorkommenden Massen m_2 und m_3 ergeben sich aus den Gleichungen (XIII) und (VII), wobei man nur in der ersteren an die Stelle von p_0 den Werth p'_0 setzen, und in entsprechender Weise die Grössen T_0 , r_0 und u_0 ändern, und in der letzteren an die Stelle von M die Summe $M + \mu$ einführen muss. Ich will indessen die durch diese Gleichungen mögliche Elimination der beiden Grössen m_2 und m_3 hier nicht vollständig ausführen, sondern nur für eine derselben m_2 ihren Werth einsetzen, weil es für die Rechnung zweckmässiger ist, die so erhaltene Gleichung mit den beiden früher gewonnenen zusammen zu betrachten. Das zur Bestimmung der Arbeit der Dampfmaschine dienende System von Gleichungen lautet also in seiner allgemeinsten Form:

$$(XIV.) \quad \left\{ \begin{array}{l} W' = \frac{1}{A} \left[m_1 r_1 - m_3 r_3 + M c (T_1 - T_3) \right. \\ \quad \left. + \mu_0 r''_0 - \mu c (T_3 - T''_0) \right] + m_3 u_3 (p_3 - p'_0) \\ \quad + \mu_0 u''_0 (p'_0 - p''_0) - M\sigma (p'_0 - p_0) \\ m_2 [r_2 + A u_2 (p'_1 - p_2)] = m_1 r_1 + M c (T_1 - T_2) \\ \quad + \mu_0 r''_0 - \mu c (T_2 - T''_0) + A \mu_0 u''_0 (p'_1 - p''_0) \\ \quad + A M \sigma (p_1 - p'_1) \\ \frac{m_3 r_3}{T_3} = \frac{m_2 r_2}{T_2} + (M + \mu) c \log \frac{T_2}{T_3}. \end{array} \right.$$

39. Ich glaube, dass es nicht ohne Interesse sein wird, wenn ich, bevor ich versuche, diese Gleichungen für die Anwendung geschickter zu machen, zeige, wie man auch für eine unvollkommene Dampfmaschine auf dem früher angedeuteten umgekehrten Wege zu denselben Ausdrücken gelangt, wie auf dem vorher verfolgten. Ich werde aber, um bei dieser Abschweifung nicht zu weitläufig zu werden, nur zwei der Unvollkommenheiten, welche in den vo-

rigen Gleichungen berücksichtigt sind, in Betracht ziehen, nämlich das Vorhandensein des schädlichen Raumes, und den geringeren Druck des Dampfes im Cylinder als im Kessel während des Einströmens. Dagegen werde ich annehmen, dass die Expansion vollständig sei, in welchem Falle $T_3 = T_0$ zu setzen ist, und dass auch die Grössen T_0 , T'_0 und T''_0 unter einander gleich seien.

Wir haben bei dieser Bestimmung die Gleichung (2) anzuwenden, welche wir hier in folgender Form schreiben wollen:

$$W' = \frac{1}{A} \left(Q_1 - T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} \right) - \frac{T_0}{A} N.$$

Das erste Glied auf der rechten Seite bedeutet die Arbeit, welche man mittelst der angewandten Wärmemenge Q_1 , welche für unseren Fall durch $m_1 r_1 + Mc (T_1 - T_0)$ dargestellt wird, erhalten würde, wenn jene Unvollkommenheiten nicht stattfänden. Dieses Glied ist schon in §. 23 berechnet, wo folgender Ausdruck gefunden wurde:

$$\frac{1}{A} \left[m_1 r_1 + Mc (T_1 - T_0) - T_0 \left(\frac{m_1 r_1}{T_1} + Mc \log \frac{T_1}{T_0} \right) \right].$$

Das zweite Glied bedeutet den Arbeitsverlust, welcher durch jene beiden Unvollkommenheiten veranlasst wird. Die darin vorkommende Grösse N ist ebenfalls schon berechnet, nämlich in §. 36, und ist durch den in der Gleichung (38) angeführten Ausdruck dargestellt.

Setzt man diese beiden Ausdrücke in die vorige Gleichung ein, so kommt:

$$(44) \quad W' = \frac{1}{A} \left[m_1 r_1 - \frac{T_0}{T_2} m_2 r_2 + Mc (T_1 - T_0) - (M + \mu) c T_0 \log \frac{T_2}{T_0} + \mu_0 r_0 \right].$$

Dass diese Gleichung in der That mit den Gleichungen (XIV.) übereinstimmt, sieht man leicht, wenn man in die erste derselben für die Masse m_3 die Masse m_2 einführt, was mittelst der dritten Gleichung geschehen kann, und dann noch $T_3 = T_0 = T'_0 = T''_0$ setzt.

Auf dieselbe Weise kann man auch den durch die unvollständige Expansion entstandenen Arbeitsverlust in Abzug bringen, indem man die beim Ueberströmen des Dampfes aus dem Cylind-

der in den Condensator entstehende uncompensirte Verwandlung berechnet, und diese in N mit einbegreift. Durch diese Rechnung, welche ich hier nicht wirklich ausführen will, gelangt man ganz zu dem in (XIV.) gegebenen Ausdrücke der Arbeit.

40. Um nun die Gleichungen (XIV.) zu einer numerischen Rechnung anwenden zu können, ist es zunächst nöthig, die Grössen p'_1 , p'_0 und p''_0 näher zu bestimmen.

Ueber die Art, wie sich der Druck im Cylinder während des Einströmens ändert, lässt sich kein allgemein gültiges Gesetz aufstellen, weil die Oeffnung und Schliessung des Zuströmungskanales bei verschiedenen Maschinen in zu verschiedenen Weisen geschieht. Demnach lässt sich auch für das Verhältniss zwischen dem mittleren Drucke p'_1 und dem Enddrucke p_2 , bei ganz strenger Auffassung des letzteren, nicht ein bestimmter, ein für allemal geltender Werth angeben. Dagegen wird dieses möglich, wenn man mit der Bedeutung von p_2 eine geringe Aenderung vornimmt.

Der Abschluss des Cylinders vom Kessel kann natürlich nicht momentan geschehen, sondern die dazu nöthige Bewegung des Ventiles oder Schiebers erfordert je nach den verschiedenen Steuerungseinrichtungen eine grössere oder kleinere Zeit, während welcher der im Cylinder befindliche Dampf sich etwas ausdehnt, weil wegen der Verengung der Oeffnung weniger neuer Dampf zuströmen kann, als der Stempelgeschwindigkeit entspricht. Man kann daher im Allgemeinen annehmen, dass zu Ende dieser Zeit der Druck schon etwas kleiner ist, als der mit p'_1 bezeichnete mittlere Druck.

Wenn man sich aber nicht daran bindet, gerade das *Ende* der zum Schliessen nöthigen Zeit als den Moment des Abschlusses in Rechnung zu bringen, sondern sich in der Feststellung dieses Momentes einige Freiheit verstattet, so kann man dadurch auch für p_2 andere Werthe erhalten. Man kann sich dann den Zeitpunkt so gewählt denken, dass, wenn bis dahin schon die ganze Masse M eingeströmt wäre, dann in diesem Augenblicke ein Druck stattfinden würde, welcher dem bis zu diesem Augenblicke gerechneten mittleren Drucke gerade gleich wäre. Indem man den auf diese Weise näher bestimmten momentanen Abschluss an die Stelle des in der Wirklichkeit stattfindenden allmählichen Abschlusses setzt, begeht man in Bezug auf die daraus

berechnete Arbeit nur einen unbedeutenden Fehler. Man kann sich daher mit dieser Modification der Pambour'schen Annahme anschliessen, dass $p'_1 = p_2$ sei, wobei es dann aber noch für jeden einzelnen Fall einer besonderen Betrachtung vorbehalten bleibt, unter Berücksichtigung der obwaltenden Umstände den Zeitpunkt des Abschlusses richtig zu bestimmen.

41. Was ferner den beim Rückgange des Stempels stattfindenden Gegendruck p'_0 betrifft, so ist die Differenz $p'_0 - p_0$ unter sonst gleichen Umständen offenbar um so kleiner, je kleiner p_0 ist. Sie wird daher bei Maschinen mit Condensator kleiner sein, als bei Maschinen ohne Condensator, bei denen p_0 gleich einer Atmosphäre ist. Bei den wichtigsten Maschinen ohne Condensator, den Locomotiven, kommt gewöhnlich noch ein besonderer Umstand hinzu, welcher dazu beiträgt, die Differenz zu vergrößern, nämlich der, dass man dem Dampfe nicht einen möglichst kurzen und weiten Kanal zum Abfluss in die Atmosphäre darbietet, sondern ihn in den Schornstein leitet und dort durch ein etwas verengtes Blasrohr ausströmen lässt, um auf diese Weise einen künstlichen Luftzug zu erzeugen.

In diesem Falle ist eine genaue Bestimmung der Differenz für die Zuverlässigkeit des Resultates von Bedeutung. Man muss dabei auch berücksichtigen, dass die Differenz bei einer und derselben Maschine nicht constant, sondern von der Ganggeschwindigkeit abhängig ist, und muss das Gesetz, nach welchem diese Abhängigkeit stattfindet, feststellen. Auf diese Betrachtungen und die Untersuchungen, welche über diesen Gegenstand schon angestellt sind, will ich aber hier nicht eingehen, weil sie nichts mit der mechanischen Wärmetheorie zu thun haben.

Bei Maschinen, in denen jene Anwendung des aus dem Cylinder austretenden Dampfes nicht vorkommt, und besonders bei den Maschinen mit Condensator ist p'_0 so wenig von p_0 verschieden, und kann sich daher auch mit der Ganggeschwindigkeit nur so wenig ändern, dass es für die meisten Untersuchungen genügt, einen mittleren Werth für p'_0 anzunehmen.

Da ferner die Grösse p_0 in den Gleichungen (XIV.) nur in einem mit dem Factor σ behafteten Gliede vorkommt, und daher auf den Werth der Arbeit einen sehr geringen Einfluss hat, so kann man ohne Bedenken auch für p_0 den Werth setzen, welcher für p'_0 der wahrscheinlichste ist.

Der im schädlichen Raume stattfindende Druck p''_0 hängt, wie schon erwähnt, davon ab, ob der Abschluss vom Condensator vor oder nach dem Ende der Stempelbewegung eintritt, und kann dadurch sehr verschieden ausfallen. Aber auch dieser Druck und die davon abhängigen Grössen kommen in den Gleichungen (XIV.) nur in solchen Gliedern vor, welche mit kleinen Factoren behaftet sind, nämlich mit μ und μ_0 , so dass man von einer genauen Bestimmung dieses Druckes absehen, und sich mit einer ungefähren Schätzung begnügen kann. In solchen Fällen, wo nicht besondere Umstände dafür sprechen, dass p''_0 bedeutend von p'_0 abweicht, kann man diesen Unterschied, ebenso wie den zwischen p_0 und p'_0 , vernachlässigen, und den Werth, welcher den mittleren Gegendruck im Cylinder mit der grössten Wahrscheinlichkeit darstellt, als gemeinsamen Werth für alle drei Grössen annehmen. Dieser Werth möge dann einfach mit p_0 bezeichnet werden.

Durch Einführung dieser Vereinfachungen gehen die Gleichungen (XIV.) über in:

$$(XV.) \quad \left\{ \begin{array}{l} W' = \frac{1}{A} \left[m_1 r_1 - m_2 r_2 + M c (T_1 - T_3) \right. \\ \quad \left. + \mu_0 r_0 - \mu c (T_3 - T_0) \right] + m_3 u_3 (p_3 - p_0) \\ m_2 r_2 = m_1 r_1 + M c (T_1 - T_2) + \mu_0 r_0 - \mu c (T_3 - T_0) \\ \quad + A \mu_0 u_0 (p_2 - p_0) + A M \sigma (p_1 - p_2) \\ \frac{m_3 r_3}{T_3} = \frac{m_2 r_2}{T_2} + (M + \mu) c \log \frac{T_2}{T_3}. \end{array} \right.$$

42. In diesen Gleichungen ist vorausgesetzt, dass ausser den Massen M , m_1 , μ und μ_0 , von denen die beiden ersten durch directe Beobachtung bekannt sein müssen, und die beiden letzten aus der Grösse des schädlichen Raumes angenähert bestimmt werden können, auch noch die vier Druckkräfte p_1 , p_2 , p_3 und p_0 , oder, was dasselbe ist, die vier Temperaturen T_1 , T_2 , T_3 und T_0 gegeben seien. Diese Bedingung ist aber in den in der Praxis vorkommenden Fällen nur theilweise erfüllt, und man muss daher andere Data für die Rechnung zu Hülfe nehmen.

Von jenen vier Druckkräften sind nur zwei als bekannt vorauszusetzen, nämlich p_1 und p_0 , deren erstere durch das Kesselmanometer unmittelbar angegeben wird, und letztere aus der Angabe des Condensatormanometers wenigstens angenähert geschlossen werden kann. Die beiden anderen p_2 und p_3 sind nicht gegeben, aber

dafür kennt man die Dimensionen des Cylinders, und weiss, bei welcher Stellung des Stempels der Abschluss vom Kessel erfolgt. Daraus kann man die Volumina, welche der Dampf im Cylinder im Momente des Abschlusses und zu Ende der Expansion einnimmt, ableiten, und diese beiden Volumina können daher als Data an die Stelle der Druckkräfte p_2 und p_3 treten.

Es kommt nun darauf an, die Gleichungen in solche Form zu bringen, dass man mittelst dieser Data die Rechnung ausführen kann.

43. Es sei wieder, wie bei der Auseinandersetzung der Pambour'schen Theorie, der ganze Raum, welcher während eines Hubes im Cylinder frei wird, mit Einschluss des schädlichen Raumes, mit v' , der bis zum Abschluss vom Kessel frei werdende Raum mit ev' und der schädliche Raum mit $\varepsilon v'$ bezeichnet. Dann hat man nach dem, was früher gesagt ist, die Gleichungen:

$$\begin{aligned} m_2 u_2 + (M + \mu) \sigma &= ev' \\ m_3 u_3 + (M + \mu) \sigma &= v' \\ \mu_0 u_0 + \mu \sigma &= \varepsilon v'. \end{aligned}$$

Die Grössen μ und σ sind beide so klein, dass man ihr Product ohne Weiteres vernachlässigen kann, wodurch kommt:

$$(45) \quad \begin{cases} m_2 u_2 = ev' - M\sigma \\ m_3 u_3 = v' - M\sigma \\ \mu_0 = \frac{\varepsilon v'}{u_0}. \end{cases}$$

Ferner ist nach Gleichung (VI.), wenn wir für den darin enthaltenen Differentialcoefficienten $\frac{dp}{dT}$, welcher im Folgenden so oft vorkommen wird, dass eine einfachere Bezeichnung zweckmässig ist, den Buchstaben g einführen:

$$r \leftarrow ATug.$$

Hiernach kann man in den obigen Gleichungssystemen die Grössen r_2 und r_3 durch u_2 und u_3 ersetzen. Dann kommen die Massen m_2 und m_3 nur noch in den Producten $m_2 u_2$ und $m_3 u_3$ vor, und für diese kann man die in den beiden ersten der Gleichungen (45) gegebenen Werthe einsetzen.

Ebenso kann man mittelst der letzten dieser Gleichungen zunächst die Masse μ_0 eliminiren, und was die andere Masse μ an-

betrifft, so kann diese zwar etwas grösser als μ_0 sein, da aber die Glieder, welche μ als Factor enthalten, überhaupt sehr unbedeutend sind, so kann man unbedenklich auch für μ denselben Werth einsetzen, welcher für μ_0 gefunden ist, d. h. man kann jene der Allgemeinheit wegen gemachte Annahme, dass die ursprünglich im schädlichen Raume befindliche Masse theils flüssig, theils dampfförmig war, für die numerische Rechnung fallen lassen, und jene Masse als ganz dampfförmig voraussetzen.

Die eben angedeuteten Substitutionen können sowohl in den allgemeineren Gleichungen (XIV.) als auch in den vereinfachten Gleichungen (XV.) geschehen. Da indessen die Ausführung gar keine Schwierigkeit hat, so wollen wir uns hier auf die letzteren beschränken, um die Gleichungen sofort in einer für die numerische Berechnung geeigneten Form zu erhalten.

Sie lauten nach dieser Aenderung folgendermaassen:

$$(XVI.) \left\{ \begin{aligned} W' &= \frac{m_1 r_1 + M c (T_1 - T_3)}{A} - (v' - M \sigma) (T_3 g_3 - p_3 + p_0) \\ &\quad + \varepsilon v' \frac{r_0 - c (T_3 - T_0)}{A u_0} \\ (e v' - M \sigma) T_3 g_3 &= \frac{m_1 r_1 + M c (T_1 - T_2)}{A} \\ &\quad + \varepsilon v' \left(\frac{r_0 - c (T_2 - T_0)}{A u_0} + p_3 - p_0 \right) + M \sigma (p_1 - p_3) \\ (v' - M \sigma) g_3 &= (e v' - M \sigma) g_2 + \left(M + \frac{\varepsilon v'}{u_0} \right) \frac{c}{A} \log \frac{T_2}{T_3}. \end{aligned} \right.$$

44. Um diese Gleichungen, welche die Arbeit eines Hubes oder der Dampfmenge m_1 bestimmen, endlich noch auf die Gewichtseinheit Dampf zu beziehen, ist dasselbe Verfahren anzuwenden, mittelst dessen früher die Gleichungen (35) in (XII.) verwandelt wurden. Wir dividiren nämlich die drei Gleichungen durch m_1 und setzen dann:

$$\frac{M}{m_1} = l, \quad \frac{v'}{m_1} = V \quad \text{und} \quad \frac{W'}{m_1} = W.$$

Dadurch gehen die Gleichungen über in:

$$\begin{aligned}
 W &= \frac{r_1 + lc(T_1 - T_3)}{A} - (V - l\sigma)(T_3 g_3 - p_3 + p_0) \\
 &\quad + \varepsilon V \frac{r_0 - c(T_3 - T_0)}{A u_0} \\
 \text{(XVII.) } \left\{ \begin{aligned}
 (eV - l\sigma) T_2 g_2 &= \frac{r_1 + lc(T_1 - T_2)}{A} \\
 + \varepsilon V \left(\frac{r_0 - c(T_2 - T_0)}{A u_0} + p_2 - p_0 \right) &+ l\sigma(p_1 - p_2) \\
 (V - l\sigma) g_3 &= (eV - l\sigma) g_2 + \left(l + \frac{\varepsilon V}{u_0} \right) \frac{c}{A} \log \frac{T_2}{T_3}.
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

45. Die Anwendung dieser Gleichungen zur Berechnung der Arbeit kann in folgender Weise geschehen. Aus der als bekannt vorausgesetzten Verdampfungsstärke und aus der Ganggeschwindigkeit, welche die Maschine dabei annimmt, bestimmt man das Volumen V , welches auf eine Gewichtseinheit Dampf kommt. Mit Hilfe dieses Werthes berechnet man zunächst aus der zweiten Gleichung die Temperatur T_2 , sodann aus der dritten die Temperatur T_3 , und diese endlich wendet man in der ersten Gleichung zur Bestimmung der Arbeit an.

Dabei stösst man aber noch auf eine eigenthümliche Schwierigkeit. Um aus den beiden letzten Gleichungen die Temperaturen T_2 und T_3 zu berechnen, müssten dieselben eigentlich nach den Temperaturen aufgelöst werden. Sie enthalten aber diese Temperaturen nicht nur explicite, sondern auch implicite, indem p und g Functionen der Temperatur sind. Wollte man zur Elimination dieser Grössen eine der gebräuchlichen empirischen Formeln, welche den Dampfdruck als Function der Temperatur darstellen, für p , und ihren Differentialcoefficienten für g einsetzen, so würden die Gleichungen für die weitere Behandlung zu complicirt werden. Man könnte sich nun vielleicht in ähnlicher Weise, wie Pambour, dadurch helfen, dass man neue empirische Formeln aufstellte, welche für den vorliegenden Zweck bequemer, und wenn auch nicht für alle Temperaturen, so doch innerhalb gewisser Intervalle hinlänglich genau wären. Auf solche Versuche will ich jedoch hier nicht eingehen, sondern statt dessen auf ein anderes Verfahren aufmerksam machen, bei welchem die Rechnung zwar etwas weitläufig, aber in ihren einzelnen Theilen leicht ausführbar ist.

46. Wenn die Spannungsreihe des Dampfes für irgend eine Flüssigkeit mit hinlänglicher Genauigkeit bekannt ist, so kann man daraus auch die Werthe der Grössen g und $T.g$ für verschiedene Temperaturen berechnen, und ebenso, wie es mit den Werthen von p zu geschehen pflegt, in Tabellen vereinigen.

Für den Wasserdampf, welcher bis jetzt bei den Dampfmaschinen fast allein angewandt wird, und für das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Anwendung stattfindet, nämlich von 40° bis 200° C. habe ich eine solche Rechnung mit Hülfe der Regnault'schen Spannungsreihe ausgeführt.

Ich hätte dabei eigentlich die Formeln, welche Regnault zur Berechnung der einzelnen Werthe von p unter und über 100° benutzt hat, nach t differentiiren, und mittelst der dadurch erhaltenen neuen Formeln g berechnen müssen. Da aber jene Formeln doch nicht so vollkommen ihrem Zwecke entsprechen, dass mir diese mühsame Arbeit lohnend schien, und die Aufstellung und Berechnung einer anderen geeigneteren Formel noch weitläufiger gewesen wäre, so habe ich mich damit begnügt, die schon für den Druck berechneten Zahlen auch zu einer angenäherten Bestimmung des Differentialcoefficienten des Druckes zu benutzen. Sei z. B. der Druck für die Temperaturen 146° und 148° mit p_{146} und p_{148} bezeichnet, so habe ich angenommen, dass die Grösse

$$\frac{p_{148} - p_{146}}{2}$$

den für die mittlere Temperatur 147° geltenden Werth des Differentialcoefficienten hinlänglich genau darstelle.

Dabei habe ich über 100° die von Regnault selbst angeführten Zahlen benutzt ¹⁾. In Bezug auf die Werthe unter 100° hat in neuerer Zeit Moritz ²⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass die Formel, welche Regnault zwischen 0° und 100° angewandt hat, dadurch, dass er sich zur Berechnung der Constanten siebenstelliger Logarithmen bedient hat, etwas ungenau geworden ist, besonders in der Nähe von 100° . Moritz hat daher jene Constanten unter Zugrundelegung derselben Beobachtungswerthe mit zehnstelligen Logarithmen berechnet, und die aus dieser verbes-

¹⁾ *Mém. de l'Acad. des Sciences T. XXI, p. 625.*

²⁾ *Bulletin de la Classe physico-mathématique de l'Acad. de St. Pétersbourg T. XIII, p. 41.*

serten Formel abgeleiteten Werthe von p , soweit sie von den Regnault'schen abweichen, was erst über 40° eintritt, mitgetheilt. Diese Werthe habe ich benutzt.

Nachdem die Grösse g für die einzelnen Temperaturgrade berechnet ist, hat auch die Berechnung des Productes $T \cdot g$ keine Schwierigkeit mehr, da T durch die einfache Gleichung

$$T = 273 + t$$

bestimmt ist.

Die so gefundenen Werthe von g und $T \cdot g$ habe ich in einer am Ende dieser Abhandlung mitgetheilten Tabelle zusammengestellt. Der Vollständigkeit wegen habe ich auch die dazugehörigen Werthe von p hinzugefügt, und zwar über 100° die von Regnault, unter 100° die von Moritz berechneten. Bei jeder dieser drei Zahlenreihen sind die Differenzen je zweier aufeinander folgender Zahlen mit angeführt, so dass man aus dieser Tabelle für jede gegebene Temperatur die Werthe jener drei Grössen, und umgekehrt für jeden gegebenen Werth einer jener drei Grössen die entsprechende Temperatur finden kann.

Nach dem, was vorher über die Berechnung von g gesagt ist, brauche ich wohl kaum hinzuzufügen, dass ich die Zahlen dieser Tabelle nicht als genau betrachte, sondern sie nur in Ermangelung besserer mittheile. Da jedoch die bei der Dampfmaschine vorkommenden Rechnungen immer auf ziemlich unsicheren Daten beruhen, so kann man hierzu die Zahlen unbedenklich anwenden, ohne fürchten zu müssen, dass dadurch die Unsicherheit des Resultates erheblich vermehrt werde ¹⁾.

¹⁾ [Da der Differentialcoefficient $\frac{dp}{dt}$ in Rechnungen, welche sich auf den Dampf beziehen, sehr oft vorkommt, so ist es von Interesse, zu wissen, in wie weit die von mir angewandte bequeme Bestimmungsweise desselben zuverlässig ist, und ich will daher hier einige Zahlen zur Vergleichung zusammenstellen.

Regnault hat zur Berechnung der in seiner Tabelle enthaltenen Werthe der Dampfspannungen für die Temperaturen über 100° folgende Formel angewandt:

$$\text{Log } p = a - b\alpha^x - c\beta^x,$$

worin unter Log der Briggs'sche Logarithmus verstanden ist, ferner x die von -20° an gerechnete Temperatur bedeutet, so dass $x = t + 20$ ist, und endlich die fünf Constanten folgende Werthe haben:

Ueber die Art der Anwendung ist jedoch noch eine Bemerkung nöthig. In den Gleichungen (XVII.) ist vorausgesetzt, dass

$$\begin{aligned} a &= 6,2640348 \\ \text{Log } b &= 0,1397743 \\ \text{Log } c &= 0,6924351 \\ \text{Log } \alpha &= 9,994049292 - 10 \\ \text{Log } \beta &= 9,998343862 - 10. \end{aligned}$$

Wenn man aus dieser Formel für p eine Gleichung für $\frac{dp}{dt}$ ableitet, so erhält man:

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = A\alpha^t + B\beta^t,$$

worin α und β dieselben Werthe haben, wie vorher, und A und B zwei neue Constante von folgenden Werthen sind:

$$\begin{aligned} \text{Log } A &= 8,5197602 - 10 \\ \text{Log } B &= 8,6023403 - 10. \end{aligned}$$

Berechnet man aus dieser Gleichung den im Texte beispielsweise erwähnten, auf die Temperatur 147° bezüglichen Werth des Differentialcoefficienten $\frac{dp}{dt}$, so erhält man:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{147} = 90,115.$$

Für jene angenäherte Bestimmungsweise hat man nach der Regnault'schen Tabelle die Spannungen:

$$\begin{aligned} p_{148} &= 3392,98 \\ p_{146} &= 3212,74 \end{aligned}$$

und daraus ergibt sich:

$$\frac{p_{148} - p_{146}}{2} = \frac{180,24}{2} = 90,12.$$

Man sieht, dass dieser angenäherte Werth mit dem aus der obigen Gleichung berechneten genaueren Werthe so nahe übereinstimmt, dass man ihn in den bei Dampfmaschinen vorkommenden Rechnungen unbedenklich anwenden kann.

Was die Temperaturen zwischen 0° und 100° anbetrifft, so lautet die Formel, welche Regnault in diesem Intervalle zur Berechnung der Dampfspannungen angewandt hat

$$\text{Log } p = a + b\alpha^t - c\beta^t.$$

Die Constanten haben nach der verbesserten Berechnung von Moritz folgende Werthe:

$$\begin{aligned} a &= 4,7393707 \\ \text{Log } b &= 8,1319907112 - 10 \\ \text{Log } c &= 0,6117407675 \\ \text{Log } \alpha &= 0,006864937152 \\ \text{Log } \beta &= 9,996725536856 - 10. \end{aligned}$$

der Druck p und sein Differentialcoefficient g in Kilogrammen auf ein Quadratmeter ausgedrückt seien; in den Tabellen dagegen ist dieselbe Druckeinheit beibehalten, auf welche sich die Regnault'sche Spannungsreihe bezieht, nämlich Millimeter Quecksilber. Um dessenungeachtet die Tabelle anwenden zu können, braucht man nur in jenen Gleichungen alle Glieder, welche nicht entweder p oder g als Factor enthalten, durch die Zahl 13,596 zu dividiren. Ich werde diese Zahl, welche nichts weiter ist, als das specifische Gewicht des Quecksilbers von 0° verglichen mit Wasser vom Maximum der Dichte, der Kürze wegen mit k bezeichnen ¹⁾.

Aus dieser Formel lässt sich für $\frac{dp}{dt}$ wieder eine Gleichung von der Form

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = A \alpha^t + B \beta^t,$$

ableiten, worin die Werthe der Constanten α und β die eben angeführten sind, und A und B folgende Werthe haben:

$$\text{Log } A = 6,6930586 - 10$$

$$\text{Log } B = 8,8513123 - 10.$$

Berechnet man aus dieser Gleichung z. B. den der Temperatur 70° entsprechenden Werth von $\frac{dp}{dt}$, so findet man:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{70} = 10,1112.$$

Durch die angenäherte Bestimmungsweise erhält man:

$$\frac{p_{71} - p_{69}}{2} = 10,113,$$

also wiederum eine Zahl, welche mit der aus der genaueren Gleichung berechneten befriedigend übereinstimmt. 1864.]

¹⁾ [Wenn man einen Druck, welcher in Millimetern Quecksilber durch die Zahl p dargestellt ist, in Kilogrammen pro Quadratmeter ausdrücken will, so muss man die Zahl p mit dem Gewichte einer Quecksilbersäule von einem Quadratmeter Grundfläche und einem Millimeter Höhe multipliciren. Das Volumen einer solchen Säule ist $\frac{1}{1000}$ Cubikmeter oder ein Cubikdecimeter. Nun wiegt aber ein Cubikdecimeter Wasser vom Maximum der Dichte 1 Kilogr., und ein Cubikdecimeter Quecksilber von 0° wiegt somit 13,596 Kilogr. Diese letztere Zahl ist es also, mit welcher man die Zahl p zu dem genannten Zwecke multipliciren muss. Natürlich kommt es aber auch auf dasselbe hinaus, wenn wir in unseren Gleichungen, anstatt diejenigen Glieder, welche p oder den mit g bezeichneten Differentialcoefficienten von p als Factor enthalten, mit 13,596 zu multipliciren, vielmehr die übrigen Glieder mit derselben Zahl dividiren. 1864.]

Diese Aenderung der Formeln hat übrigens fast gar keine Vermehrung der Rechnungen zur Folge, indem sie darauf hinauskommt, dass statt des constanten Factors $\frac{1}{A}$, welcher nach Joule den schon früher angeführten Werth 423,55 hat, überall die andere Constante

$$(46) \quad \frac{1}{Ak} = \frac{423,55}{13,596} = 31,1525$$

zu setzen ist, und ausserdem statt der Arbeit W zunächst die Grösse $\frac{W}{k}$ gefunden wird, welche dann noch mit k multiplicirt werden muss.

47. Kehren wir nun zu den Gleichungen (XVII.) zurück, und betrachten zuerst die zweite derselben.

Diese Gleichung lässt sich in folgender Form schreiben:

$$(47) \quad T_2 g_2 = C + a (t_1 - t_2) - b (p_1 - p_2),$$

worin die Grössen C , a und b von t_2 unabhängig sind, nämlich:

$$(47a) \quad \left\{ \begin{array}{l} C = \frac{1}{eV - l\sigma} \left[\frac{r_1}{Ak} + \varepsilon V \left(\frac{r_0 - c(T_1 - T_0)}{Ak u_0} + p_1 - p_0 \right) \right] \\ a = \frac{c \left(l + \frac{\varepsilon V}{u_0} \right)}{Ak (eV - l\sigma)} \\ b = \frac{\varepsilon V - l\sigma}{eV - l\sigma} \end{array} \right.$$

Von den drei auf der rechten Seite von (47) stehenden Gliedern ist das erste bei Weitem überwiegend, und dadurch wird es möglich, das Product $T_2 g_2$ und damit zugleich auch die Temperatur t_2 durch successive Näherung zu bestimmen.

Um den ersten Näherungswerth des Productes, welcher $T' g'$ heissen möge, zu erhalten, setze man auf der rechten Seite t_1 an die Stelle von t_2 und entsprechend p_1 statt p_2 , dann kommt:

$$(48) \quad T' g' = C.$$

Die zu diesem Werthe des Productes gehörige Temperatur t' schlage man in der Tabelle auf. Um nun den zweiten Näherungswerth des Productes zu bekommen, setze man den eben gefundenen Werth t' und den entsprechenden Werth p' des Druckes auf

der rechten Seite von (47) für t_2 und p_2 , wodurch man unter Berücksichtigung der vorigen Gleichung erhält:

$$(48a) \quad T'' g'' = T' g' + a(t_1 - t') - b(p_1 - p').$$

Die zu diesem Werthe des Productes gehörige Temperatur t'' ergibt sich, wie vorher, aus der Tabelle. Stellt diese die gesuchte Temperatur t_2 noch nicht genau genug dar, so wiederhole man dasselbe Verfahren. Man setze auf der rechten Seite von (47) t'' und p'' an die Stelle von t_2 und p_2 , wodurch man unter Berücksichtigung der beiden vorigen Gleichungen erhält:

$$(48b) \quad T''' g''' = T'' g'' + a(t' - t'') - b(p' - p''),$$

und den neuen Temperaturwerth t''' in der Tabelle finden kann.

In dieser Weise könnte man beliebig lange fortfahren, aber schon der dritte Näherungswerth weicht nur noch etwa um $1/100$ Grad, und der vierte um weniger als $1/1000$ Grad von dem wahren Werthe der Temperatur t_2 ab.

48. Ganz ähnlich ist die Behandlung der dritten der Gleichungen (XVII). Dividirt man diese durch $V - l\sigma$, und führt der leichteren Rechnung wegen statt der durch das Zeichen \log angedeuteten natürlichen Logarithmen Briggs'sche Logarithmen ein, welche durch das Zeichen Log angedeutet werden mögen, wobei man nur den Modulus M dieses Systems als Divisor hinzufügen muss, so nimmt die Gleichung die Form

$$(49) \quad g_3 = C + a \text{Log} \frac{T_2}{T_3}$$

an, worin C und a folgende von T_3 unabhängige Werthe haben:

$$(49a) \quad \begin{cases} C = \frac{eV - l\sigma}{V - l\sigma} \cdot g_2 \\ a = \frac{c \left(l + \frac{\varepsilon V}{u_0} \right)}{M \cdot Ak (V - l\sigma)}. \end{cases}$$

In der Gleichung (49) ist wieder auf der rechten Seite das erste Glied überwiegend, so dass man das Verfahren der successiven Näherung anwenden kann. Man setze zunächst T_2 an die Stelle von T_3 , dann erhält man als ersten Näherungswerth von g_3 :

$$(50) \quad g' = C$$

und kann die dazu gehörige Temperatur t' in der Tabelle finden,

und daraus leicht die absolute Temperatur T' bilden. Diese setze man nun in (49) für T_3 ein, dann kommt:

$$(50 a) \quad g'' = g' + a \operatorname{Log} \frac{T_3}{T''},$$

woraus sich T'' ergibt. Ebenso erhält man weiter:

$$(50 b) \quad g''' = g'' + a \operatorname{Log} \frac{T'}{T''}$$

u. s. f.

49. Es bleibt nun, um zur numerischen Anwendung der Gleichungen (XVII.) schreiten zu können, nur noch die Bestimmung der Grössen c und r übrig.

Die Grösse c , d. h. die spezifische Wärme der Flüssigkeit ist in der bisherigen Entwicklung als constant behandelt. Das ist freilich nicht ganz richtig, da die spezifische Wärme mit wachsender Temperatur etwas zunimmt. Wenn man aber den Werth, welcher etwa für die Mitte des Intervalles, welches die in der Untersuchung vorkommenden Temperaturen umfasst, richtig ist, als gemeinsamen Werth auswählt, so können die Abweichungen nicht bedeutend werden. Bei den durch Wasserdampf getriebenen Dampfmaschinen kann als solche mittlere Temperatur etwa 100° gelten, welche bei einer gewöhnlichen Hochdruckmaschine mit Condensator ungefähr gleich weit von der Kessel- und Condensatortemperatur entfernt ist. Wir wollen also beim Wasser den Werth anwenden, welcher nach Regnault die spezifische Wärme bei 100° darstellt, indem wir setzen:

$$(51) \quad c = 1,0130.$$

Zur Bestimmung der Grösse r gehen wir von der Gleichung aus, welche Regnault für die ganze Wärmemenge, welche dazu nöthig ist, um eine Gewichtseinheit Wasser von 0° bis zur Temperatur t zu erwärmen und bei dieser Temperatur in Dampf zu verwandeln, aufgestellt hat, nämlich:

$$\lambda = 606,5 + 0,305 \cdot t.$$

Setzt man hierin für λ die der vorigen Definition entsprechende

Summe $\int_0^t c dt + r$, so kommt:

$$r = 606,5 + 0,305 \cdot t - \int_0^t c dt.$$

In dem Integrale muss man, um genau die Werthe von r zu erhalten, welche Regnault angiebt, für c die von Regnault näher bestimmte Temperaturfunction anwenden. Ich glaube aber, dass es für den vorliegenden Zweck genügt, wenn wir auch hierbei für c die vorher angeführte Constante in Anwendung bringen. Dadurch erhalten wir:

$$\int_0^t c dt = 1,013 \cdot t,$$

und können nun die beiden von t abhängigen Glieder der vorigen Gleichung in Eines zusammenziehen, welches $- 0,708 \cdot t$ lautet.

Zugleich müssen wir nun auch das constante Glied der Gleichung etwas ändern, und wir wollen es so bestimmen, dass derjenige Beobachtungswerth von r , welcher wahrscheinlich unter allen der genaueste ist, auch durch die Formel richtig dargestellt wird. Bei 100° hat Regnault für die Grösse λ als Mittel aus 38 Beobachtungszahlen den Werth 636,67 gefunden. Ziehen wir hiervon die Wärmemenge ab, welche zur Erwärmung der Gewichtseinheit Wasser von 0° bis 100° erforderlich ist, und welche nach Regnault 100,5 Wärmeinheiten beträgt, so bleibt, wenn wir uns mit Einer Decimale begnügen,

$$r_{100} = 536,2^1).$$

Unter Anwendung dieses Werthes erhält man für r die Formel:

$$(52) \quad r = 607 - 0,708 \cdot t.$$

Eine Vergleichung einiger hieraus berechneter Werthe mit den von Regnault in seiner Tabelle ²⁾ angeführten wird zeigen, dass diese vereinfachte Formel sich der vorher angedeuteten strengeren Berechnungsart hinlänglich genau anschliesst:

t	0	50°	100°	150°	200°
r nach Gleichung (52)	607,0	571,6	536,2	500,8	465,4
r nach Regnault . .	606,5	571,6	536,5	500,7	464,3

¹⁾ Regnault selbst führt in seiner Tabelle nicht genau die obige Zahl, sondern 536,5 an; das liegt aber nur daran, dass er für λ bei 100° in der Rechnung statt des vorher erwähnten Werthes 636,67 in runder Zahl 637 gesetzt hat.

²⁾ *Mém. de l'Acad. des Sciences T. XXI, p. 748.*

50. Um die beiden verschiedenen Arten der Ausdehnung, auf welche sich die beiden letzten der Gleichungen (XVII.) beziehen, in ihren Wirkungen unterscheiden zu können, scheint es mir zweckmässig, zunächst eine solche Dampfmaschine zu betrachten, in welcher nur eine derselben vorkommt. Wir wollen daher mit einer Maschine beginnen, welche *ohne Expansion* arbeitet.

In diesem Falle ist für die Grösse e , welche das Verhältniss der Volumina vor und nach der Expansion bezeichnet, der Werth 1 und zugleich $T_3 = T_2$ zu setzen, wodurch die Gleichungen (XVII.) eine einfachere Gestalt annehmen.

Die letzte dieser Gleichungen wird identisch und fällt also fort. Ferner werden mehrere Glieder der ersten, welche sich von den entsprechenden Gliedern der zweiten nur dadurch unterscheiden, dass die einen T_3 und die anderen T_2 enthalten, jetzt ihnen gleich, und lassen sich daher eliminiren. Dadurch erhält man, wenn man zugleich die oben erwähnte Grösse k einführt:

$$(XVIII.) \left\{ \begin{array}{l} \frac{W}{k} = V(1 - \varepsilon)(p_2 - p_0) - l\sigma(p_1 - p_0) \\ (V - l\sigma) T_2 g_2 = \frac{r_1 + lc(T_1 - T_2)}{Ak} \\ + \varepsilon V \left(\frac{r_0 - c(T_2 - T_0)}{Ak u_0} + p_2 - p_0 \right) + l\sigma(p_1 - p_2)^1. \end{array} \right.$$

Die erste dieser beiden Gleichungen ist genau dieselbe, welche man auch nach der Pambour'schen Theorie erhält, wenn man in (XII.) $e = 1$ setzt, und statt der Grösse B das Volumen V ein-

¹⁾ [Wenn man in den beiden ersten unter (XVII.) angeführten Gleichungen $e = 1$ und $T_3 = T_2$ setzt, und die Grösse k einführt, so geht die zweite Gleichung sofort in diejenige über, welche unter (XVIII.) als zweite Gleichung angeführt ist. Die erste Gleichung dagegen nimmt zunächst folgende Form an:

$$\frac{W}{k} = \frac{r_1 + lc(T_1 - T_2)}{Ak} - (V - l\sigma)(T_2 g_2 - p_2 + p_0) + \varepsilon V \frac{r_0 - c(T_2 - T_0)}{Ak u_0}.$$

Wenn man nun hierin für $(V - l\sigma) T_2 g_2$ den in der zweiten Gleichung stehenden Werth substituirt, so heben sich alle Glieder, welche Ak als Divisor enthalten, auf, und die übrigen braucht man nur nach den Factoren V und $l\sigma$ zu ordnen, um die Gleichung, welche unter (XVIII.) als erste angeführt ist, zu erhalten. 1864.]

führt. Der Unterschied liegt also nur in der zweiten Gleichung, welche an die Stelle der von Pambour angenommenen einfachen Beziehung zwischen Volumen und Druck getreten ist.

51. Die in diesen Gleichungen vorkommende Grösse ϵ , welche den schädlichen Raum als Bruchtheil des ganzen für den Dampf frei werdenden Raumes darstellt, sei zu 0,05 angenommen. Die Menge der tropfbaren Flüssigkeit, welche der Dampf beim Eintritt in den Cylinder mit sich führt, ist bei verschiedenen Maschinen verschieden. Pambour sagt, dass sie bei Locomotiven durchschnittlich 0,25, bei stehenden Dampfmaschinen aber viel weniger, vielleicht 0,05 der ganzen in den Cylinder tretenden Masse betrage. Wir wollen für unser Beispiel die letztere Angabe benutzen, wonach das Verhältniss der ganzen in den Cylinder tretenden Masse zu dem dampfförmigen Theile derselben 1 : 0,95 ist. Ferner sei der Druck im Kessel zu 5 Atmosphären angenommen, wozu die Temperatur 152°,22 gehört, und vorausgesetzt, dass die Maschine keinen Condensator, oder, was dasselbe ist, einen Condensator mit dem Drucke von 1 Atmosphäre habe. Der mittlere Gegendruck im Cylinder ist dann grösser als 1 Atmosphäre. Bei Locomotiven kann dieser Unterschied, wie oben erwähnt, durch einen besonderen Umstand beträchtlich werden, bei stehenden Dampfmaschinen dagegen ist er geringer. Pambour hat in seinen numerischen Rechnungen für stehende Maschinen ohne Condensator diesen Unterschied ganz vernachlässigt, und da es sich hier nur um ein Beispiel zur Vergleichung der neuen Formeln mit den Pambour'schen handelt, so wollen wir uns auch hierin ihm anschliessen und $p_0 = 1$ Atmosphäre setzen.

Es kommen also in den Gleichungen (XVIII.) für dieses Beispiel folgende Werthe zur Anwendung:

$$(53) \quad \begin{cases} \epsilon = 0,05 \\ l = \frac{1}{0,95} = 1,053 \\ p_1 = 3800 \\ p_0 = 760. \end{cases}$$

Nehmen wir hierzu noch die ein für allemal feststehenden Werthe:

$$\begin{aligned} k &= 13,596 \\ \sigma &= 0,001, \end{aligned}$$

so bleiben in der ersten der Gleichungen (XVIII.) ausser der gesuchten Grössen W nur noch die Grössen V und p_2 unbestimmt.

52. Wir müssen nun zuerst untersuchen, welches der *kleinstmögliche* Werth von V ist.

Dieser Werth entspricht dem Falle, wo im Cylinder derselbe Druck, wie im Kessel stattfindet, und wir brauchen daher nur in der letzten der Gleichungen (XVIII.) p_1 an die Stelle von p_2 zu setzen. Dadurch kommt:

$$(54) \quad V = \frac{\frac{r_1}{Ak} + l\sigma \cdot T_1 g_1}{T_1 g_1 - \varepsilon \left(\frac{r_0 - c(T_1 - T_0)}{Ak u_0} + p_1 - p_0 \right)}$$

Um hierbei gleich von dem Einflusse des schädlichen Raumes ein Beispiel zu geben, habe ich von diesem Ausdrucke zwei Werthe berechnet, den, welcher entstehen würde, wenn kein schädlicher Raum vorhanden, und also $\varepsilon = 0$ wäre, und den, welcher unter der von uns gemachten Voraussetzung, dass $\varepsilon = 0,05$ ist, entstehen muss. Diese beiden Werthe sind für 1 Kilogr. aus dem Kessel tretenden Dampfes als Bruchtheil eines Cubikmeter ausgedrückt:

0,3637 und 0,3690.

Dass der letzte dieser Werthe grösser ist, als der erste, kommt daher, dass erstens der Dampf in den schädlichen Raum mit grosser Geschwindigkeit eindringt, die lebendige Kraft dieser Bewegung sich dann in Wärme verwandelt, und diese wiederum einen Theil der mitgerissenen Flüssigkeit verdampfen lässt, und dass zweitens der schon vor dem Einströmen im schädlichen Raume befindliche Dampf ebenfalls dazu beiträgt, die ganze nachher vorhandene Dampfmenge zu vermehren.

Setzt man die beiden für V gefundenen Werthe in die erste der Gleichungen (XVIII.) ein, wobei wieder ε das eine Mal $= 0$ und das andere Mal $= 0,05$ gesetzt wird, so erhält man als entsprechende Arbeitsgrössen in Kilogramm-Meter ausgedrückt:

14990 und 14450.

Nach der Pambour'schen Theorie macht es in Bezug auf das Volumen keinen Unterschied, ob ein Theil desselben schädlicher Raum ist, oder nicht, es wird in beiden Fällen durch die-

selbe Gleichung (29 b) bestimmt, wenn man darin für p den besondern Werth p_1 setzt. Dadurch erhält man:

$$0,3883.$$

Dass dieser Werth grösser ist, als der vorher für dieselbe Dampfmenge gefundene 0,3637, erklärt sich daraus, dass man überhaupt bisher das Volumen des Dampfes im Maximum der Dichte für grösser gehalten hat, als es der mechanischen Wärmetheorie nach sein kann, und diese frühere Ansicht auch in der Gleichung (29 b) ihren Ausdruck findet.

Bestimmt man mittelst dieses Volumens die Arbeit unter den beiden Voraussetzungen, dass $\varepsilon = 0$ oder $= 0,05$ sei, so kommt:

$$16000 \text{ und } 15200.$$

Diese Arbeitsgrössen sind, wie es auch als unmittelbare Folge des grösseren Volumens vor auszusehen war, beide grösser, als die vorher gefundenen, aber nicht in gleichem Verhältnisse, indem der durch den schädlichen Raum veranlasste Arbeitsverlust nach den von uns entwickelten Gleichungen geringer ist, als er nach der Pambour'schen Theorie sein müsste.

53. Bei einer Maschine der hier betrachteten Art, welche Pambour in ihrer Wirksamkeit untersuchte, verhielt sich die Geschwindigkeit, welche die Maschine wirklich annahm, zu derjenigen, welche sich für dieselbe Verdampfungsstärke und denselben Druck im Kessel aus seiner Theorie als Minimum der Geschwindigkeit berechnen lässt, bei einem Versuche wie 1,275 : 1 und bei einem anderen, unter geringerer Belastung, wie 1,70 : 1. Diesen Geschwindigkeiten würden für unseren Fall die Volumina 0,495 und 0,660 entsprechen. Wir wollen nun als ein Beispiel zur Bestimmung der Arbeit eine Geschwindigkeit wählen, welche zwischen diesen beiden liegt, indem wir in runder Zahl setzen:

$$V = 0,6.$$

Es kommt nun zunächst darauf an, für diesen Werth von V die Temperatur t_2 zu finden. Dazu dient die Gleichung (47), welche folgende specielle Form annimmt:

$$(55) \quad T_2 g_2 = 26577 + 56,42 \cdot (t_1 - t_2) - 0,0483 \cdot (p_1 - p_2).$$

Führt man mittelst dieser Gleichung die in §. 47 beschriebene successive Bestimmung von t_2 aus, so erhält man der Reihe nach folgende Näherungswerthe:

$$t' = 133,01$$

$$t'' = 134,43$$

$$t''' = 134,32$$

$$t'''' = 134,33.$$

Noch weitere Näherungswerthe würden sich nur noch in höheren Decimalen unterscheiden, und wir haben also, sofern wir uns mit zwei Decimalen begnügen wollen, die letzte Zahl als den wahren Werth von t_2 zu betrachten. Der dazu gehörige Druck ist:

$$p_2 = 2308,30.$$

Wendet man diese Werthe von V und p_2 zugleich mit den übrigen in §. 51 näher festgestellten Werthen auf die erste der Gleichungen (XVIII.) an, so erhält man:

$$W = 11960.$$

Die Pambour'sche Gleichung (XII.) giebt für dasselbe Volumen 0,6 die Arbeit:

$$W = 12520.$$

54. Um die Abhängigkeit der Arbeit vom Volumen, und zugleich den Unterschied, welcher in dieser Beziehung zwischen Pambour's und meiner Theorie herrscht, noch deutlicher erkennen zu lassen, habe ich dieselbe Rechnung, wie für das Volumen 0,6 auch für eine Reihe anderer in gleichen Abständen wachsender Volumina ausgeführt. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst. Die erste horizontale Zahlenreihe, welche durch einen Strich von den anderen getrennt ist, enthält die für eine Maschine ohne schädlichen Raum gefundenen Werthe. Im Uebrigen ist die Einrichtung der Tabelle leicht ersichtlich.

V	t_2	W	nach Pambour	
			V	W
0,3637	152 ^o ,22	14990	0,3883	16000
0,3690	152 ^o ,22	14450	0,3883	15200
0,4	149,12	14100	0,4	15050
0,5	140,83	13020	0,5	13780
0,6	134,33	11960	0,6	12520
0,7	129,03	10910	0,7	11250
0,8	124,55	9880	0,8	9980
0,9	120,72	8860	0,9	8710
1	117,36	7840	1	7440

Man sieht, dass die nach der Pambour'schen Theorie berechneten Arbeitsgrößen mit wachsendem Volumen schneller abnehmen, als die nach unseren Gleichungen berechneten, so dass sie, während sie anfangs beträchtlich grösser sind, als diese, ihnen allmählich näher kommen, und zuletzt sogar kleiner werden. Dieses erklärt sich daraus, dass nach der Pambour'schen Theorie bei der während des Einströmens stattfindenden Ausdehnung immer nur dieselbe Masse dampfförmig bleibt, welche es schon anfangs war; nach der unserigen dagegen ein Theil der im flüssigen Zustande mitgerissenen Masse noch nachträglich verdampft, und zwar um so mehr, je grösser die Ausdehnung ist.

55. Wir wollen nun in ähnlicher Weise eine Maschine betrachten, welche mit *Expansion* arbeitet, und zwar wollen wir dazu eine Maschine mit Condensator wählen.

In Bezug auf die Grösse der Expansion wollen wir annehmen, dass der Abschluss vom Kessel erfolge, wenn der Stempel $\frac{1}{3}$ seines Weges zurückgelegt hat. Dann haben wir zur Bestimmung von e die Gleichung:

$$e - \varepsilon = \frac{1}{3} (1 - \varepsilon),$$

und daraus ergibt sich, wenn wir für ε den Werth 0,05 beibehalten:

$$e = \frac{1,1}{3} = 0,3666 \dots$$

Der Druck im Kessel sei, wie vorher, zu 5 Atmosphären angenommen. Der Druck im Condensator kann bei guter Einrichtung unter $\frac{1}{10}$ Atmosphäre erhalten werden. Da er aber nicht immer so klein ist, und ausserdem der Gegendruck im Cylinder den im Condensator stattfindenden Druck noch etwas übertrifft, so wollen wir für den mittleren Gegendruck p_0 in runder Zahl $\frac{1}{3}$ Atmosphäre oder 152^{mm} annehmen, wozu die Temperatur $t_0 = 60^{\circ},46$ gehört. Behalten wir endlich für l den vorher angenommenen Werth bei, so sind die in diesem Beispiele zur Anwendung kommenden Grössen folgende:

$$(56) \quad \left\{ \begin{array}{l} e = 0,36667 \\ \varepsilon = 0,05 \\ l = 1,053 \\ p_1 = 3800 \\ p_0 = 152 \end{array} \right.$$

Es braucht nun, um die Arbeit berechnen zu können, nur noch der Werth von V gegeben zu werden. Um bei der Wahl desselben einen Anhalt zu haben, müssen wir zuerst den kleinstmöglichen Werth von V kennen. Dieser ergibt sich, ganz wie bei den Maschinen ohne Expansion, dadurch, dass man in der zweiten der Gleichungen (XVII.) p_1 an die Stelle von p_2 setzt, und ebenso die übrigen mit p zusammenhängenden Grössen ändert. Man findet auf diese Weise für unseren Fall den Werth:

$$1,010.$$

Hiervon ausgehend wollen wir als erstes Beispiel annehmen, die wirkliche Ganggeschwindigkeit der Maschine übertreffe die kleinstmögliche etwa im Verhältnisse von 3 : 2, indem wir in runder Zahl

$$V = 1,5$$

setzen, und für diese Geschwindigkeit wollen wir die Arbeit bestimmen.

56. Zunächst müssen durch Einsetzung dieses Werthes von V in die beiden letzten der Gleichungen (XVII.) die beiden Temperaturen t_2 und t_3 bestimmt werden. Die Bestimmung von t_2 ist schon bei der Maschine ohne Condensator etwas näher besprochen, und da sich der vorliegende Fall von jenem nur dadurch unterscheidet, dass die Grösse e , welche dort gleich 1 gesetzt war, hier einen anderen Werth hat, so will ich darauf nicht noch einmal eingehen, sondern nur das Endresultat anführen. Man findet nämlich:

$$t_2 = 137^{\circ},43.$$

Die zur Bestimmung von t_3 dienende Gleichung (49) nimmt für diesen Fall folgende Gestalt an:

$$(57) \quad g_3 = 26,604 + 51,515 \operatorname{Log} \frac{T_2}{T_3}.$$

Hieraus erhält man nach einander folgende Näherungswerthe:

$$t' = 99^{\circ},24$$

$$t'' = 101,93$$

$$t''' = 101,74$$

$$t'''' = 101,76.$$

Den letzten dieser Werthe, von welchem die späteren nur noch in höheren Decimalen abweichen würden, betrachten wir als den

richtigen Werth von t_3 , und wenden ihn zusammen mit den bekannten Werthen von t_1 und t_0 auf die erste der Gleichungen (XVII) an. Dadurch kommt:

$$W = 31080.$$

Berechnet man unter Voraussetzung desselben Werthes von V die Arbeit nach der Pambour'schen Gleichung (XII.), wobei man aber die Werthe von B und b nicht, wie bei der Maschine ohne Condensator, aus der Gleichung (29 b), sondern aus der für Maschinen mit Condensator bestimmten Gleichung (29 a) entnehmen muss, so findet man:

$$W = 32640.$$

57. In derselben Weise, wie es für das Volumen 1,5 hier angedeutet ist, habe ich auch für die Volumina 1,2, 1,8 und 2,1 die Arbeit berechnet. Ausserdem habe ich, um den Einfluss, welchen die verschiedenen Unvollkommenheiten der Maschine auf die Grösse der Arbeit ausüben, an einem Beispiele übersichtlich zusammenstellen zu können, noch folgende Fälle hinzugefügt.

1) Den Fall einer Maschine, welche keinen schädlichen Raum hat, und bei welcher ausserdem der Druck im Cylinder während des Einströmens gleich dem im Kessel ist, und die Expansion so weit getrieben wird, bis der Druck von seinem ursprünglichen Werthe p_1 bis p_0 abgenommen hat. Dieses ist, wenn wir nur noch annehmen, dass p_0 genau den Druck im Condensator darstelle, der Fall, auf welchen sich die Gleichung (XI.) bezieht, und welcher für eine gegebene Wärmemenge, wenn auch die Temperaturen der Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe als gegeben betrachtet werden, die grösstmögliche Arbeit liefert.

2) Den Fall einer Maschine, bei welcher wieder kein schädlicher Raum vorkommt, und der Druck im Cylinder gleich dem im Kessel ist, aber die Expansion nicht wie vorher vollständig, sondern nur im Verhältnisse von $e : 1$ stattfindet. Dieses ist der Fall, auf welchen sich die Gleichung (X.) bezieht, nur dass dort, um die Grösse der Expansion zu bestimmen, die durch die Expansion bewirkte Temperaturänderung des Dampfes als bekannt vorausgesetzt wurde, während hier die Expansion dem Volumen nach bestimmt ist, und die Temperaturänderung daraus erst berechnet werden muss.

3) Den Fall einer Maschine mit schädlichem Raume und

unvollständiger Expansion, bei welcher von den vorigen günstigen Bedingungen nur noch die besteht, dass der Dampf im Cylinder während des Einströmens denselben Druck ausübt, wie im Kessel, so dass also das Volumen den kleinstmöglichen Werth hat.

An diesen Fall schliessen sich endlich die schon erwähnten an, in welchen auch die letzte günstige Bedingung fortgefallen ist, indem das Volumen statt des kleinstmöglichen Werthes andere gegebene Werthe hat.

Alle diese Fälle sind zur Vergleichung auch nach der Pambour'schen Theorie berechnet, mit Ausnahme des ersten, für welchen die Gleichungen (29 a) und (29 b) nicht ausreichen, indem selbst diejenige unter ihnen, welche für geringeren Druck bestimmt ist, doch nur bis zu $\frac{1}{2}$ oder höchstens $\frac{1}{3}$ Atmosphäre abwärts angewandt werden darf, während hier der Druck bis zu $\frac{1}{3}$ Atmosphäre abnehmen soll.

Die für diesen ersten Fall aus unseren Gleichungen hervorgehenden Zahlen sind folgende:

Volumen vor der Expansion	Volumen nach der Expansion	W
0,3637	6,345	50460

Für alle übrigen Fälle sind die Resultate in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst, wobei wieder die auf die Maschine ohne schädlichen Raum bezüglichen Zahlen von den anderen durch einen Strich getrennt sind. Für das Volumen sind nur die nach der Expansion gültigen Zahlen angeführt, weil die Werthe vor der Expansion sich daraus von selbst ergeben, indem sie in allen Fällen in dem Verhältnisse von $e : 1$ kleiner sind.

V	t_2	t_3	W	nach Pambour	
				V	W
0,992	152°,22	113°,71	34300	1,032	86650
1,010	152°,22	113°,68	32430	1,032	34090
1,2	145,63	108,38	31870	1,2	33570
1,5	137,43	101,76	31080	1,5	32640
1,8	131,02	96,55	30280	1,8	31710
2,1	125,79	92,30	29490	2,1	30780

58. Die in dieser Tabelle angeführten Arbeitsgrössen, ebenso wie diejenigen der früheren Tabelle für die Maschine ohne Condensator, beziehen sich auf ein Kilogramm aus dem Kessel tretenden Dampfes. Man kann aber hiernach die Arbeit auch leicht auf eine von der Wärmequelle gelieferte *Wärmeeinheit* beziehen, wenn man bedenkt, dass für jedes Kilogramm Dampf soviel Wärme geliefert werden muss, wie nöthig ist, um die Masse l , welche etwas grösser als 1 Kilogr. ist, von ihrer Anfangstemperatur, mit welcher sie in den Kessel tritt, bis zu der im Kessel selbst herrschenden Temperatur zu erwärmen, und bei dieser letzteren ein Kilogramm in Dampf zu verwandeln, welche Wärmemenge sich aus den bisherigen Daten berechnen lässt.

59. Zum Schluss muss ich noch einige Worte über die *Reibung* hinzufügen, wobei ich mich aber darauf beschränken will, mein Verfahren, dass ich die Reibung in den bisher entwickelten Gleichungen ganz unberücksichtigt gelassen habe, zu rechtfertigen, indem ich zeige, dass man die Reibung, anstatt sie, wie es Pambour gethan hat, gleich in die ersten allgemeinen Ausdrücke der Arbeit mit einzuflechten, nach denselben Principien auch nachträglich in Rechnung bringen kann, was übrigens in gleicher Weise auch von anderen Autoren geschehen ist.

Die Kräfte, welche die Maschine bei ihrem Gange zu überwinden hat, lassen sich folgendermaassen unterscheiden. 1) Der Widerstand, welcher ihr von aussen entgegengestellt wird, und dessen Ueberwindung die von ihr verlangte *nützliche* Arbeit bildet. Pambour nennt diesen Widerstand die *Belastung* (*charge*) der Maschine. 2) Die Widerstände, welche in der Maschine selbst ihren Grund haben, so dass die zu ihrer Ueberwindung verbrauchte Arbeit nicht äusserlich nutzbar wird. Diese letzteren Widerstände fassen wir alle unter dem Namen der *Reibung* zusammen, obwohl ausser der Reibung im engeren Sinne auch noch andere Kräfte unter ihnen vorkommen, besonders die Widerstände der zur Dampfmaschine gehörigen Pumpen, mit Ausnahme derjenigen, welche den Kessel speist, und welche im Früheren schon mit betrachtet ist.

Beide Arten von Widerständen bringt Pambour als Kräfte, welche sich der Bewegung des Stempels widersetzen, in Rechnung, und um sie mit den Druckkräften des an beiden Seiten des Stempels befindlichen Dampfes bequem vereinigen zu können, wählt

er auch die Bezeichnung ähnlich, wie es beim Dampfdrucke geschieht, nämlich so, dass das Zeichen nicht die ganze Kraft, sondern den auf eine Flächeneinheit des Stempels kommenden Theil derselben bedeutet. In diesem Sinne stelle der Buchstabe R die Belastung dar.

Bei der Reibung muss noch ein weiterer Unterschied gemacht werden. Die Reibung hat nämlich nicht für jede Maschine einen constanten Werth, sondern wächst mit der Belastung. Pambour zerlegt sie daher in zwei Theile, den, welcher schon vorhanden ist, wenn die Maschine ohne Belastung geht, und den, welcher erst durch die Belastung hinzukommt. Von letzterem nimmt er an, dass er der Belastung proportional sei. Demgemäss drückt er die Reibung, auf die Flächeneinheit bezogen, durch

$$f + \delta \cdot R$$

aus, worin f und δ Grössen sind, die zwar von der Einrichtung und den Dimensionen der Maschine abhängen, aber für eine bestimmte Maschine nach Pambour als constant zu betrachten sind.

Wir können nun die Arbeit der Maschine statt, wie bisher, auf die *treibende* Kraft des Dampfes, auch auf diese *widerstehenden* Kräfte beziehen, denn die von diesen gethane negative Arbeit muss gleich der von jener gethane positiven sein, weil sonst eine Beschleunigung oder Verzögerung des Ganges eintreten würde, was der gemachten Voraussetzung, nach welcher der Gang gleichmässig sein soll, widerspricht. Die Stempelfläche beschreibt, während eine Gewichtseinheit Dampf in den Cylinder tritt, den Raum $(1 - \varepsilon) V$, und man erhält daher für die Arbeit W den Ausdruck:

$$W = (1 - \varepsilon) V [(1 + \delta) \cdot R + f].$$

Der *nutzbare* Theil dieser Arbeit dagegen, welcher zum Unterschiede von der ganzen Arbeit mit (W) bezeichnet werden möge, wird durch den Ausdruck:

$$(W) = (1 - \varepsilon) V \cdot R$$

dargestellt. Eliminirt man aus dieser Gleichung mittelst der vorigen die Grösse R , so kommt:

$$(58) \quad (W) = \frac{W - (1 - \varepsilon) V \cdot f}{1 + \delta}.$$

Mit Hülfe dieser Gleichung kann man, da die Grösse V als be-

kannt voraussetzen ist, aus der ganzen Arbeit W die nützliche Arbeit (W) ableiten, sobald die Grössen f und δ gegeben sind.

Auf die Art, wie Pambour diese letzteren bestimmt, will ich hier nicht eingehen, da diese Bestimmung noch auf zu unsicheren Grundlagen beruht, und die Reibung überhaupt dem eigentlichen Gegenstande dieser Abhandlung fremd ist.

Tabelle, enthaltend die für den Wasserdampf geltenden Werthe des Druckes p , seines Differentialcoefficienten $\frac{dp}{dt} = g$ und des Productes $T \cdot g$ in Millimetern Quecksilber ausgedrückt.

t in Cent. Graden.	p	d	g	d	$T \cdot g$	d
40 ^o	54,906		2,935		919	
41	57,909	3,003	3,074	0,139	965	46
42	61,054	3,145	3,218	0,144	1014	49
43	64,345	3,291	3,367	0,149	1064	50
44	67,789	3,444	3,522	0,155	1116	52
45	71,390	3,601	3,683	0,161	1171	55
46	75,156	3,766	3,850	0,167	1228	57
47	79,091	3,935	4,023	0,173	1287	59
48	83,203	4,112	4,203	0,180	1349	62
49	87,497	4,294	4,388	0,185	1413	64
50	91,980	4,483	4,581	0,193	1480	67
51	96,659	4,679	4,780	0,199	1549	69
52	101,541	4,882	4,987	0,207	1621	72
53	106,633	5,092	5,200	0,213	1695	74
54	111,942	5,309	5,421	0,221	1773	78
55	117,475	5,533	5,649	0,228	1853	80
56	123,241	5,766	5,886	0,237	1936	83
57	129,247	6,006	6,130	0,244	2023	87
58	135,501	6,254	6,382	0,252	2112	89
59	142,011	6,510	6,642	0,260	2205	93
60	148,786	6,775	6,911	0,269	2301	96
61	155,834	7,048	7,189	0,278	2401	100
62	163,164	7,330	7,475	0,286	2504	103
63	170,785	7,621	7,771	0,296	2611	107
64	178,707	7,922	8,076	0,305	2722	111
65	186,938	8,231	8,390	0,314	2836	114
66	195,488	8,550	8,715	0,325	2954	118
67	204,368	8,880	9,049	0,334	3077	123
68	213,586	9,218	9,393	0,344	3203	126
69	223,154	9,568	9,748	0,355	3334	131
70	233,082	9,928	10,113	0,365	3469	135
71	243,380	10,298	10,489	0,376	3608	139

t in Cent. Graden	p	d	g	d	$T . g$	d
71 ^o	243,380		10,489		3608	
72	254,060	10,650	10,876	0,387	3752	144
73	265,132	11,072	11,274	0,398	3901	149
74	276,608	11,476	11,684	0,410	4054	153
75	288,500	11,892	12,106	0,422	4213	159
76	300,820	12,320	12,539	0,433	4376	163
77	313,579	12,759	12,984	0,445	4544	168
78	326,789	13,210	13,442	0,458	4713	174
79	340,464	13,675	13,913	0,471	4897	179
80	354,616	14,152	14,397	0,484	5082	185
81	369,258	14,642	14,894	0,497	5272	190
82	384,404	15,146	15,405	0,511	5469	197
83	400,068	15,664	15,929	0,524	5671	202
84	416,262	16,194	16,467	0,538	5879	208
85	433,002	16,740	17,019	0,552	6093	214
86	450,301	17,299	17,586	0,577	6313	220
87	468,175	17,874	18,168	0,582	6540	227
88	486,638	18,463	18,765	0,597	6774	234
89	505,705	19,067	19,377	0,612	7014	240
90	525,392	19,687	20,005	0,628	7262	248
91	545,715	20,323	20,649	0,644	7516	254
92	566,690	20,975	21,309	0,660	7778	262
93	588,333	21,643	21,985	0,676	8047	269
94	610,661	22,328	22,679	0,694	8323	276
95	633,692	23,031	23,391	0,712	8608	285
96	657,443	23,751	24,119	0,728	8900	292
97	681,931	24,488	24,865	0,747	9200	300
98	707,174	25,243	25,630	0,765	9509	309
99	733,191	26,017	26,413	0,783	9826	317
100	760,00	26,809	27,200	0,787	10146	320
101	787,59	27,59	28,005	0,805	10474	328
102	816,01	28,42	28,845	0,840	10817	343
103	845,28	29,27	29,700	0,855	11167	350
104	875,41	30,13	30,565	0,865	11523	356
105	906,41	31,00	31,450	0,885	11888	367
106	938,31	31,90	32,365	0,915	12266	378
107	971,14	32,83	33,300	0,935	12654	388
108	1004,91	33,77	34,255	0,955	13051	397
109	1039,65	34,74	35,230	0,975	13458	407
110	1075,37	35,72	36,220	0,990	13872	414
111	1112,09	36,72	37,230	1,010	14296	424
112	1149,88	37,74	38,260	1,030	14730	434

t in Cent. Graden	p	d	g	d	$T . g$	d
112 ^o	1149,88		38,260		14730	
113	1188,61	38,78	39,320	1,060	15178	448
114	1228,47	39,86	40,400	1,080	15635	457
115	1269,41	40,94	41,500	1,100	16102	467
116	1311,47	42,06	42,625	1,125	16581	479
117	1354,66	43,19	43,775	1,150	17072	491
118	1399,02	44,36	44,945	1,170	17574	502
119	1444,55	45,53	46,130	1,185	18083	509
120	1491,28	46,73	47,350	1,220	18609	526
121	1539,25	47,97	48,595	1,245	19146	537
122	1588,47	49,22	49,855	1,260	19693	547
123	1638,96	50,49	51,145	1,290	20253	560
124	1690,76	51,80	52,460	1,315	20827	574
125	1743,88	53,12	53,795	1,335	21410	583
126	1798,35	54,47	55,160	1,365	22009	599
127	1854,20	55,85	56,560	1,400	22624	615
128	1911,47	57,27	57,975	1,415	23248	624
129	1970,15	58,68	59,405	1,430	23881	633
130	2030,28	60,13	60,875	1,470	24533	652
131	2091,90	61,62	62,375	1,500	25199	666
132	2155,03	63,13	63,895	1,520	25877	678
133	2219,69	64,66	65,445	1,550	26571	694
134	2285,92	66,23	67,020	1,575	27277	706
135	2353,73	67,81	68,620	1,600	27997	720
136	2423,16	69,43	70,250	1,630	28732	735
137	2494,23	71,07	71,920	1,670	29487	755
138	2567,00	72,77	73,605	1,685	30252	765
139	2641,44	74,44	75,315	1,710	31030	778
140	2717,63	76,19	77,065	1,750	31828	798
141	2795,57	77,94	78,835	1,770	32638	810
142	2875,30	79,73	80,645	1,810	33468	830
143	2956,86	81,56	82,480	1,835	34312	844
144	3040,26	83,40	84,345	1,865	35172	860
145	3125,55	85,29	86,240	1,895	36048	876
146	3212,74	87,19	88,160	1,920	36939	891
147	3301,87	89,13	90,120	1,960	37850	911
148	3392,98	91,11	92,110	1,990	38778	928
149	3486,09	93,11	94,125	2,015	39721	943
150	3581,23	95,14	96,170	2,045	40680	959
151	3678,43	97,20	98,255	2,085	41660	980
152	3777,74	99,31	100,375	2,120	42659	999
153	3879,18	101,44	102,515	2,140	43671	1012

t in Cent. Graden	p	d	g	d	$T \cdot g$	d
153°	3879,18		102,515		43671	
154	3982,77	103,59	104,690	2,175	44703	1032
155	4088,56	105,79	106,910	2,220	45757	1054
156	4196,59	108,03	109,160	2,250	46830	1073
157	4306,88	110,29	111,430	2,270	47915	1085
158	4419,45	112,57	113,740	2,310	49022	1107
159	4534,36	114,91	116,085	2,345	50149	1127
160	4651,62	117,26	118,460	2,375	51293	1144
161	4771,28	119,66	120,870	2,410	52458	1165
162	4893,36	122,08	123,315	2,445	53642	1184
163	5017,91	124,55	125,805	2,490	54851	1209
164	5144,97	127,06	128,315	2,510	56073	1222
165	5274,54	129,57	130,860	2,545	57317	1244
166	5406,69	132,15	133,445	2,585	58582	1265
167	5541,43	134,74	136,065	2,620	59868	1286
168	5678,82	137,39	138,735	2,670	61182	1314
169	5818,90	140,08	141,420	2,685	62508	1326
170	5961,66	142,76	144,145	2,725	63856	1348
171	6107,19	145,53	146,910	2,765	65228	1372
172	6255,48	148,29	149,705	2,795	66618	1390
173	6406,60	151,12	152,535	2,830	68030	1412
174	6560,55	153,95	155,415	2,880	69470	1440
175	6717,43	156,88	158,335	2,920	70934	1464
176	6877,22	159,79	161,270	2,935	72410	1476
177	7039,97	162,75	164,250	2,980	73912	1502
178	7205,72	165,75	167,275	3,025	75441	1529
179	7374,52	168,80	170,335	3,060	76991	1550
180	7546,39	171,87	173,425	3,090	78561	1570
181	7721,37	174,98	176,565	3,140	80160	1599
182	7899,52	178,15	179,735	3,170	81779	1619
183	8080,84	181,32	182,940	3,205	83421	1642
184	8265,40	184,56	186,195	3,255	85091	1670
185	8453,23	187,83	189,425	3,280	86779	1688
186	8644,35	191,12	192,795	3,320	88493	1714
187	8838,82	194,47	196,165	3,370	90236	1743
188	9036,68	197,86	199,565	3,400	91999	1763
189	9237,95	201,27	203,010	3,445	93791	1792
190	9442,70	204,75	206,490	3,480	95605	1814
191	9650,93	208,23	210,005	3,515	97442	1837
192	9862,71	211,78	213,555	3,550	99303	1861
193	10078,04	215,33	217,150	3,595	101192	1889
194	10297,01	218,97	220,795	3,645	103111	1919

<i>t</i> in Cent. Graden	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>g</i>	<i>s</i>	<i>T . g</i>	<i>s</i>
194 ^o	10297,01	222,62	220,795	3,675	103111	1911
195	10519,63	226,32	224,470	3,715	105052	1966
196	10745,95	230,05	228,185	3,750	107018	1991
197	10976,00	233,82	231,935	3,795	109009	2020
198	11209,82	237,64	235,730	3,840	111029	2048
199	11447,46	241,50	239,570	3,885	113077	2077
200	11688,96		243,455		115154	

ZUSATZ ZU ABHANDLUNG V. (1864.)

Ueber einige zur Erleichterung der Rechnungen angewandte Näherungsformeln.

Zeuner hat in seiner über die mechanische Wärmetheorie veröffentlichten Schrift ¹⁾ zur Erläuterung der Theorie und ihrer Anwendungen auf die bei Dampfmaschinen stattfindenden Vorgängen eine Reihe von Problemen behandelt, welche sich grossentheils auf dieselben Fälle beziehen, die ich in der vorstehenden Abhandlung (S. 172 bis 178) und in der Abhandlung II. behandelt habe. Zeuner geht dabei etwas mehr in's Detail ein, und sucht die Rechnungen durch Einführung von Näherungsformeln zu erleichtern; mit einigen der dabei angewandten Formeln kann ich mich aber nicht einverstanden erklären.

Das *Problem I.* spricht Zeuner folgendermaassen aus:

„In einem Dampfzylinder befinden sich m_1 Kilogr. Dampf und $(M - m_1)$ Kilogr. Wasser, beide von der Temperatur t_1 . Die Masse soll sich langsam ausdehnen und zwar soll der vom Dampfe am Kolben zu überwindende Druck in jedem Momente der entsprechenden Dampfspannung gleich sein; die Temperatur der Masse sinkt dann von t_1 auf t_2 und die Spannung von p_1 auf p_2 . Welche Arbeit verrichtet der Dampf und welche Wärmemenge muss von aussen zu- oder abgeführt werden, damit die Dampfmenge m_1 constant bleibe, also sich während der Expansion weder Dampf niederschlage, noch Wasser verdampfe?“

¹⁾ Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie von G. Zeuner. Freiberg 1860.

Die Wärmemenge, welche man der im Cylinder befindlichen Masse bei der Ausdehnung und der damit zusammenhängenden Temperaturänderung mittheilen muss, damit sich weder Dampf niederschlage noch Wasser verdampfe, lässt sich mit Hülfe der specifischen Wärme des Wassers, welche c heisse, und der von mir mit h bezeichneten specifischen Wärme des gesättigten Dampfes sofort hinschreiben. Für eine Temperaturänderung um dt hat man:

$$(a) \quad dQ = (M - m_1) c dt + m_1 h dt$$

und für eine endliche Temperaturänderung von t_1 bis t_2 :

$$(b) \quad Q = (M - m_1) \int_{t_1}^{t_2} c dt + m_1 \int_{t_1}^{t_2} h dt.$$

Das erste an der rechten Seite stehende Glied, welches sich auf das flüssige Wasser bezieht, versteht sich ganz von selbst, da die specifische Wärme des Wassers eine durch unmittelbare Beobachtungen bekannte Grösse ist, und wir können daher von diesem Gliede absehen. Was das zweite Glied anbetrifft, so habe ich die darin vorkommende Grösse h durch die Gleichung (32) in Abhandlung I. (S. 73) bestimmt, nämlich:

$$(c) \quad h = \frac{dr}{dt} + c - \frac{r}{a + t},$$

worin man nur, wie es auf Seite 74 geschehen ist, für c und r die aus Regnault's Versuchen hervorgehenden Werthe einzusetzen braucht, um h als Function der Temperatur auszudrücken. Mit Hülfe der so erhaltenen Formel lässt sich die in Gleichung (b) angedeutete Integration sofort ausführen. Man sieht leicht, dass man es hier mit demselben Falle zu thun hat, welchen ich in Abhandlung II. (S. 104 u. f.) als *ersten* Fall behandelt habe, wo ich, um ein Beispiel zu geben, für zwei Ausdehnungen das Integral wirklich berechnet habe, nämlich für die, bei denen der Druck von 5 resp. 10 Atm. bis zu 1 Atm. abnimmt, und demnach die Temperatur von 152°,2 resp. 180°,3 bis 100° sinkt.

Zeuner dagegen gelangt durch einige Vereinfachungen, welche er der leichteren Rechnung wegen einführt, zur folgenden in seiner Schrift unter (122) angeführten Gleichung:

$$(d) \quad Q = (2,0433 m_1 - 1,0224 M) (t_1 - t_2).$$

Er sagt dabei, diese Gleichung gelte zunächst nur für die in §. 30 seiner Schrift näher angedeuteten Temperaturgrenzen, in welchem Paragraphen er nämlich von einer dort aufgestellten Näherungsformel gesagt hat, dass sie von 100° bis 150° vollständig genüge, und dass selbst

noch über diese Grenzen hinaus, etwa von 60° bis 180° die Abweichungen gering ausfallen werden. Zeuner fügt, nachdem er auf jenen Paragraphen verwiesen hat, noch hinzu: „Ich glaube, unsere bis jetzt auf Versuche gegründete Kenntniss des Verhaltens der Dämpfe ist der Art unsicher und schwankend, besonders ausserhalb der in §. 30 angegebenen Temperaturgrenzen, dass man für jetzt die oben auf Näherungswegen gewonnenen Ausdrücke unbedenklich allgemein anwenden darf.“

Ich will mir nun erlauben, an einem Zahlenbeispiele die Zeuner'sche Näherungsformel mit meinem Ausdrücke zu vergleichen. Wir wollen dazu den Fall betrachten, wo die ganze in dem Cylinder befindliche Masse gerade dampfförmig ist. In diesem Falle ist $m_1 = M$ zu setzen, und die Zeuner'sche Gleichung (d) geht dadurch über in:

$$(e) \quad Q = 1,0209 M (t_1 - t_2),$$

während die Gleichung (b) für diesen Fall lautet:

$$(f) \quad Q = M \int_{t_1}^{t_2} h dt.$$

Es möge nun angenommen werden, die Anfangstemperatur sei 180° und der Dampf dehne sich so aus, dass seine Temperatur der Reihe nach auf 170° , 160° , 150° u. s. f. bis 60° sinke. Bei dieser Ausdehnung muss dem Dampfe Wärme mitgetheilt werden, um zu verhindern, dass er sich theilweise niederschlägt, und wir wollen die Wärmemengen, welche er innerhalb jedes Intervalls von zehn Graden erhalten muss, berechnen.

Die Zeuner'sche Gleichung giebt für jedes dieser Intervalle den Werth:

$$10,209;$$

meine Gleichung dagegen giebt der Reihe nach folgende Werthe:

$$7,73; \quad 8,14; \quad 8,57; \quad 9,01; \quad 9,49; \quad 9,98;$$

$$10,50; \quad 11,04; \quad 11,62; \quad 12,22; \quad 12,87; \quad 13,55.$$

Man sieht hieraus, dass in dem Temperaturintervall von 180° bis 60° , innerhalb dessen nach Zeuner die Abweichungen gering ausfallen sollen, die wahren Werthe, anstatt constant = 10,209 zu sein, zwischen 7,73 und 13,55 variiren. Selbst in dem kleinen Temperaturintervall von 150° bis 100° , innerhalb dessen Zeuner seine Formeln als vollständig genügend betrachtet, variiren die wahren Werthe zwischen 9,01 und 11,04.

So sehr ich auch anerkenne, dass es, um die mechanische Wärme-

theorie den practischen Mechanikern nutzbar zu machen, nöthig ist, ihnen den Gebrauch derselben durch Berechnung von Tabellen und Aufstellung von möglichst einfachen Näherungsformeln zu erleichtern, und Zeuner's dahin gerichtete Bestrebungen ihnen daher gewiss sehr willkommen sein müssen, so glaube ich doch, dass Formeln, welche der Wirklichkeit so wenig entsprechen, wie die hier angeführte, ihnen nicht genügen können.

Das *Problem II.* von Zeuner betrifft die Fragen, auf welche sich die Gleichungen (VII.) und (IX.) der vorstehenden Abhandlung beziehen. Es wird nämlich vorausgesetzt, dass dieselbe Ausdehnung, wie im ersten Probleme, stattfindet, nur mit dem Unterschiede, dass der im Cylinder befindlichen Masse dabei keine Wärme mitgetheilt oder entzogen werde, und es soll bestimmt werden, wie sich die Quantität des vorhandenen Dampfes durch die Ausdehnung ändert, und welche Arbeit verrichtet wird.

Nachdem Zeuner meine Gleichungen (VII.) und (IX.), (die letztere in etwas veränderter Form,) mitgetheilt hat, schreitet er wieder zu Vereinfachungen, und gelangt dadurch zu zwei Näherungsformeln für die Dampfmenge μ , welche sich während der Ausdehnung neu entwickelt, oder, wenn sie negativ ist, niederschlägt, und für die zu äusserer Arbeit verbrauchte Wärme L . Wenn wir in der ersten dieser Formeln für eine darin vorkommende Grösse ϱ den Ausdruck, welchen Zeuner für sie aufgestellt hat, substituiren, ebenso, wie Zeuner selbst es in der zweiten Formel gethan hat, so lauten die beiden Formeln:

$$(g) \quad \mu = (M - 2m_1) \beta \frac{t_1 - t_2}{\alpha - \beta t_2}.$$

$$(h) \quad L = [Mc - (M - m_1) \beta] (t_1 - t_2),$$

worin α , β und c drei Constante von folgenden Werthen sind:

$$(i) \quad \begin{cases} \alpha = 575,03 \\ \beta = 0,7882 \\ c = 1,0224. \end{cases}$$

Zur Vergleichung der Ergebnisse dieser Formeln mit den aus meinen Gleichungen hervorgehenden, wollen wir annehmen, zu Anfang der Ausdehnung sei gerade die ganze im Cylinder befindliche Masse dampfförmig, es sei also $m_1 = M$; und ferner wollen wir in der Gleichung (h) für die zu Arbeit verbrauchte Wärme L die Arbeit W selbst einführen, indem wir setzen $W = \frac{L}{A}$. Dann lauten die beiden Gleichungen:

$$(k) \quad \mu = - M\beta \frac{t_1 - t_2}{\alpha - \beta t_2}.$$

$$(1) \quad W = \frac{Mc}{A} (t_1 - t_2).$$

Wenn wir nun die Anfangstemperatur zu 150° und die Schluss-temperatur der Reihe nach zu 125°, 100° und 75° annehmen, so können wir bei der Vergleichung diejenigen Zahlenwerthe benutzen, welche ich aus meinen Gleichungen schon berechnet und in den kleinen Tabellen auf S. 175 und 178 zusammengestellt habe. Es ist nämlich, wenn m die am Schlusse der Ausdehnung noch vorhandene Dampfmenge bedeutet, zu setzen $\mu = m - M$, und somit $\frac{\mu}{M} = \frac{m}{M} - 1$, und hierin können für $\frac{m}{M}$ die in der ersten Tabelle stehenden Werthe gesetzt werden.

Ebenso sind für $\frac{W}{M}$ ohne Weiteres die in der letzten Tabelle stehenden Werthe zu setzen. Die Tabellen erstrecken sich auf ein etwas größeres Temperaturintervall, indem sie bis 25° herabreichen; aber ich will nur die Zahlen bis zur Temperatur 75° zur Vergleichung benutzen, um mich innerhalb der Gränzen zu halten, für welche Zeuner seine Formeln bestimmt hat. Wir erhalten dann folgende zusammengehörige Zahlen.

Schlusstemperatur	125°	100°	75°
$\frac{\mu}{M}$ { nach Gleichung (VII.)	— 0,044	— 0,089	— 0,134
{ nach Gleichung (k)	— 0,041	— 0,079	— 0,115
$\frac{W}{M}$ { nach Gleichung (IX.)	11300	23200	35900
{ nach Gleichung (1)	10800	21700	32500

Es zeigen sich hier in dem beschränkten Temperaturintervall von 150° bis 75° schon nicht unbedeutende Abweichungen. Zeuner sagt von seinen die Arbeit darstellenden Gleichungen, dass sie es seien, welche seiner Ansicht nach einer neuen Dampfmaschinentheorie zu Grunde gelegt werden können, und dass ihre Einfachheit und bequeme Form, sowie der Umstand, dass ihre Resultate ganz befriedigend mit den Ergebnissen meiner Gleichungen übereinstimmen, sie gewiss zu dem genannten Zwecke empfehlen. Ich muss aber gestehen, dass ich in den vorstehenden Zahlenwerthen keine so befriedigende Uebereinstimmung finde, um jene Gleichungen zur Grundlage der neuen Dampfmaschinentheorie für geeignet halten zu können.

Das *Problem III.* von Zeuner betrifft den Fall, wo eine in einem Gefässe enthaltene Quantität Dampf und Wasser plötzlich einem andern, als dem im Gefässe herrschenden Drucke ausgesetzt wird, wie es z. B. stattfindet, wenn ein Gefäss, in welchem ein Druck von über 1 Atmosphäre herrscht, plötzlich mit der Atmosphäre in Verbindung gesetzt wird, so dass der Dampf ausströmen kann. Es fragt sich nun, wieviel Wärme der Masse während der Volumenänderung und der damit verbundenen Temperaturänderung mitgetheilt werden muss, um zu bewirken, dass weder Dampf sich niederschlägt, noch Wasser verdampft, sondern gerade die ursprünglich vorhandene Dampfmenge als Dampf vom Maximum der Dichte bestehen bleibt.

Dieser Fall schliesst sich an diejenigen an, welche ich als *zweiten* und *dritten* Fall in der Abhandlung II. behandelt habe. Ich habe dort die beiden Fälle unterschieden, wenn das Gefäss nur Dampf enthält, und wenn es (in der Art, wie ein Dampfkessel), ausser dem Dampfe auch flüssiges Wasser enthält, welches während des Ausströmens noch weiter verdampft, und dadurch den aus dem Gefässe ausgeströmten Dampf ersetzt. Zeuner glaubt nun diese beiden Fälle in sehr einfacher Weise durch Eine Gleichung darstellen zu können.

Die Gleichung (144) seiner Schrift enthält nämlich für die Wärmemenge, welche man dem Dampfe mittheilen muss, einen Ausdruck, welcher, obwohl seine Form wegen veränderter Bezeichnungswiese etwas verschieden ist, doch seinem Inhalte nach mit dem, welchen ich für den zweiten Fall entwickelt und in Gleichung (3) meiner Abhandlung (S. 109) gegeben habe, übereinstimmt. Zu dieser Wärmemenge ist aber noch diejenige, welche man dem vorhandenen Wasser mittheilen muss, um seine Temperatur von t_1 bis t_2 zu ändern, hinzugefügt, und dadurch der Ausdruck der ganzen Wärmemenge, welche man der aus Dampf und Wasser bestehenden Masse mittheilen muss, gebildet. Durch die Hinzufügung des Gliedes, welches sich auf das flüssige Wasser bezieht, meint nun Zeuner die von mir für den zweiten Fall entwickelte Gleichung auch für den dritten Fall geeignet gemacht zu haben. Dieses kann er nicht zugeben.

Die von Zeuner gebildete Gleichung setzt voraus, dass das im Gefässe enthaltene Wasser seine Temperatur in derselben Weise ändere, wie der Dampf. Denkt man sich nun aber einen Dampfkessel, aus welchem durch eine Oeffnung, z. B. durch das Sicherheitsventil, Dampf ausströmt, so erleidet der ausströmende Dampf bei seiner Ausdehnung sehr schnell eine bedeutende Temperaturerniedrigung, an welcher die im Kessel befindliche Masse nicht theilnimmt. Man muss daher, um zu entscheiden, ob der Dampf beim Ausströmen, wenn ihm dabei keine Wärme mitgetheilt oder entzogen wird, überhitzt wird oder sich theilweise niederschlägt, und wieviel Wärme man ihm mittheilen oder ent-

ziehen muss, um ihn gerade im Maximum der Dichte zu erhalten, den ausströmenden Dampf für sich allein betrachten. Dazu halte ich das von mir eingeschlagene Verfahren, den ausströmenden Dampf zwischen zwei Flächen zu betrachten, in deren erster noch der im Innern des Gefässes herrschende Druck stattfindet, während in der zweiten der Druck gleich dem der Atmosphäre ist, und die Strömungsgeschwindigkeit schon so weit abgenommen hat, dass man die in der Strömungsbewegung liegende lebendige Kraft vernachlässigen kann, für ganz zweckentsprechend.

ABHANDLUNG VI.

Ueber die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit.

Vorgetragen in der Züricher naturforschenden Gesellschaft am 27. Januar 1862; abgedruckt in der Vierteljahrsschrift dieser Gesellschaft, Bd. VII, S. 48; Pogg. Ann. Maiheft 1862, Bd. CXVI, S. 78; Phil. Mag. 4th Ser. Vol. XXIV, p. 81 u. 201; Journ. de Liouville 2^e sér. t. VII, p. 209.

In einer im Jahre 1854 veröffentlichten Abhandlung ¹⁾, welche den Zweck hatte, meinen früher veröffentlichten Entwicklungen eine etwas einfachere Gestalt zu geben, habe ich aus dem von mir aufgestellten Grundsatz, *dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann*, einen Satz abgeleitet, welcher mit dem zuerst von S. Carnot aus anderen, auf den älteren Ansichten über die Wärme beruhenden Betrachtungen abgeleiteten Satze in nahem Zusammenhange steht, aber nicht ganz mit ihm übereinstimmt. Er bezieht sich auf die Umstände, unter welchen sich Arbeit in Wärme und umgekehrt Wärme in Arbeit verwandeln kann, und ich habe ihn den *Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen* genannt. Ich habe aber dort nicht den ganzen Satz in der allgemeinen Form, in welcher ich ihn mir entwickelt hatte, mitgetheilt, sondern habe mich bei jener Veröffentlichung auf einen Theil beschränkt, welcher sich getrennt dar-

¹⁾ Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. [Abhandlung IV. dieser Sammlung.]

stellen, und mit grösserer Sicherheit beweisen lässt, als der übrige Theil.

Es wird nämlich bei einer Zustandsänderung eines Körpers im Allgemeinen gleichzeitig *äussere* und *innere* Arbeit gethan, von denen die erstere sich auf die Kräfte bezieht, welche fremde Körper auf den betrachteten Körper ausüben, und die letztere auf die Kräfte, welche die Bestandtheile des betrachteten Körpers selbst auf einander ausüben. Die innere Arbeit ist meistens so wenig bekannt, und mit einer anderen ebenfalls unbekanntem Grösse ¹⁾ in solcher Weise verbunden, dass man sich bei ihrer Behandlung einigermassen von Wahrscheinlichkeitsgründen leiten lassen muss, während die äussere Arbeit der unmittelbaren Beobachtung und Messung zugänglich ist, und eine strengere Behandlung zulässt. Da ich nun in meiner früheren Veröffentlichung alles Hypothetische zu vermeiden wünschte, so schloss ich die innere Arbeit ganz davon aus, was dadurch geschehen konnte, dass ich mich auf die Betrachtung von *Kreisprocessen* beschränkte, d. h. von Vorgängen, bei denen die Veränderungen, welche der Körper erleidet, so angeordnet sind, dass der Körper schliesslich wieder in seinen Anfangszustand zurückkommt. Bei einem solchen Vorgange heben sich nämlich die inneren Arbeitsgrössen, welche bei den einzelnen Veränderungen gethan werden, und welche theils positiv, theils negativ sind, gegenseitig auf, so dass nur die äussere Arbeit übrig bleibt, und für diese lässt sich dann der fragliche Satz mit mathematischer Strenge aus dem oben angeführten Grundsatz beweisen.

Mit der Veröffentlichung des übrigen Theiles meines Satzes habe ich bis jetzt gezögert, weil er zu einer Folgerung führt, welche von den bisher verbreiteten Vorstellungen über die in den Körpern enthaltene Wärme beträchtlich abweicht, und ich es daher für wünschenswerth hielt, ihn noch weiter zu prüfen. Da ich mich jedoch im Verlaufe der Jahre mehr und mehr davon überzeugt habe, dass man jenen Vorstellungen, welche zum Theil mehr auf Gewohnheit, als auf wissenschaftlicher Begründung beruhen, kein zu grosses Gewicht beilegen muss, so glaube ich mein früheres Bedenken endlich aufgeben, und den vollständigen Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen und die damit zusam-

¹⁾ [Nämlich mit der Vermehrung der im Körper wirklich vorhandenen Wärme. 1864.]

menhängenden Sätze dem wissenschaftlichen Publicum vorlegen zu dürfen. Ich hoffe, dass die Wichtigkeit, welche diese Sätze, wenn sie richtig sind, für die Wärmelehre haben, ihre Veröffentlichung in ihrer gegenwärtigen hypothetischen Form rechtfertigen wird.

Zugleich will ich aber ausdrücklich bemerken, dass, wenn man Anstand nehmen sollte, die nachfolgenden Sätze als richtig anzuerkennen, dadurch die in meiner früheren Abhandlung enthaltenen Schlüsse, welche sich auf Kreisprocesses beziehen, ihre Gültigkeit nicht verlieren würden.

§. 1. Ich will damit beginnen, den Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen, so wie ich ihn früher entwickelt habe, noch einmal kurz anzuführen, um daran das Folgende anknüpfen zu können.

Wenn ein Körper einen Kreisprocess durchmacht, so kann dabei eine gewisse äussere Arbeit gewonnen werden, wofür dann gleichzeitig eine gewisse Wärmemenge verloren geht, oder es kann umgekehrt Arbeit verbraucht, und dafür Wärme gewonnen werden. Dieses lässt sich so ausdrücken: *es kann durch den Kreisprocess Wärme in Arbeit oder Arbeit in Wärme verwandelt werden.*

Ferner kann der Kreisprocess noch eine andere Wirkung haben, nämlich die, dass Wärme aus einem Körper in einen anderen übertragen wird, indem der veränderliche Körper von dem einen Körper Wärme aufnimmt, und an den anderen Wärme abgibt. Hierbei sind die Körper, zwischen denen der Wärmeübergang stattfindet, nur als Wärmereservoir anzusehen, von denen weiter nichts bekannt zu sein braucht, als ihre Temperaturen. Wenn die Temperaturen dieser beiden Körper verschieden sind, so findet je nach der Richtung der Uebertragung ein Wärmeübergang aus einem wärmeren in einen kälteren oder aus einem kälteren in einen wärmeren Körper statt. Einen solchen Wärmeübergang kann man der Gleichförmigkeit wegen auch als eine *Verwandlung* bezeichnen, indem man sagt, *es sei Wärme von der einen Temperatur in Wärme von der anderen Temperatur verwandelt.*

Die beiden erwähnten Arten von Verwandlungen stehen nun unter einander in einem gewissen Zusammenhange, so dass sie sich gegenseitig bedingen, und die eine die andere ersetzen kann. Nennt man solche Verwandlungen, welche einander ersetzen kön-

nen, *äquivalent*, und sucht die mathematischen Ausdrücke, welche die Grösse der Verwandlungen in der Weise bestimmen, dass äquivalente Verwandlungen gleich gross werden, so findet man folgende: *Wenn die Wärmemenge Q von der Temperatur t aus Arbeit entsteht, so hat diese Verwandlung den Aequivalenzwerth*

$$\frac{Q}{T},$$

und wenn die Wärmemenge Q aus einem Körper von der Temperatur t_1 in einen anderen von der Temperatur t_2 übergeht, so hat diese Verwandlung den Aequivalenzwerth:

$$Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

worin T eine Function der Temperatur ist, welche von der Art des Processes, durch den die Verwandlung geschieht, unabhängig ist, und T_1 und T_2 die Werthe der Function bedeuten, welche den Temperaturen t_1 und t_2 entsprechen. Durch eine besondere Betrachtung habe ich gezeigt, dass T sehr wahrscheinlich nichts weiter ist, als die *absolute Temperatur*.

Jene beiden Ausdrücke lassen auch den positiven und negativen Sinn der Verwandlungen erkennen. In dem ersteren wird, wenn Wärme aus Arbeit entstanden ist, Q als positiv, und wenn Wärme in Arbeit verwandelt ist, Q als negativ angenommen. Im letzteren kann man Q immer als positiv annehmen, indem der entgegengesetzte Sinn der Verwandlung dadurch angezeigt wird, dass die Differenz $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$ positiv und negativ sein kann. Man sieht daraus, dass der Uebergang von Wärme von höherer zu niederer Temperatur als positive Verwandlung und der Uebergang von niederer zu höherer Temperatur als negative Verwandlung zu betrachten ist.

Wenn man durch diese Ausdrücke die in einem Kreisprocess vorkommenden Verwandlungen darstellt, so lässt sich die Beziehung, welche zwischen ihnen stattfindet, in einfacher und bestimmter Weise angeben. Wenn der Kreisprocess *umkehrbar* ist, so müssen die in ihm vorkommenden Verwandlungen theils positiv, theils negativ sein, und die Aequivalenzwerthe der positiven müssen zusammen gleich denen der negativen sein, so dass die algebraische Summe aller Aequivalenzwerthe Null wird. Ist der Kreisprocess *nicht umkehrbar*, so brauchen die Aequivalenz-

werthe der positiven und negativen Verwandlungen nicht gleich zu sein, aber der Unterschied kann nur in dem Sinne stattfinden, dass die positiven überwiegen. Man kann daher den für die Aequivalenzwerthe der Verwandlungen geltenden Satz so aussprechen: *die algebraische Summe aller in einem Kreisproceſſe vorkommenden Verwandlungen kann nur positiv oder als Gränzfall Null sein.*

Der mathematische Ausdruck dieses Satzes ist folgender. Sei dQ das Element der von dem Körper während seiner Veränderungen an irgend ein Wärmereservoir abgegebenen Wärme (wobei eine Wärmemenge, welche er einem Reservoir entzieht, negativ gerechnet wird) und T die absolute Temperatur, welche der Körper im Momente der Abgabe hat, so muss für jeden umkehrbaren Kreisprocess die Gleichung:

$$(I.) \quad \int \frac{dQ}{T} = 0,$$

und für jeden überhaupt möglichen Kreisprocess die Beziehung:

$$(Ia.) \quad \int \frac{dQ}{T} \geq 0$$

gelten.

§. 2. Obwohl sich die Nothwendigkeit dieses Satzes unter Voraussetzung des oben erwähnten Grundsatzes streng mathematisch beweisen lässt, so behält der Satz dadurch doch eine abstracte Form, in welcher er dem Verständnisse schwer zugänglich ist, und man fühlt sich gedrungen nach der eigentlichen physikalischen Ursache zu fragen, welche diesen Satz zur Folge hat. Da ferner die innere und äussere Arbeit nicht wesentlich von einander verschieden sind, so kann man fast mit Sicherheit annehmen, dass ein Satz, welcher für die äussere Arbeit in so allgemeiner Weise gültig ist, nicht auf diese allein beschränkt sein kann, sondern in solchen Fällen, wo die äussere Arbeit mit innerer Arbeit verbunden ist, auf die letztere ebenfalls Anwendung finden muss.

Durch Betrachtungen dieser Art bin ich schon bei meinen ersten Untersuchungen über die mechanische Wärmetheorie dahin geführt, ein allgemeines Gesetz über die Abhängigkeit der wirklichen Kraft der Wärme von der Temperatur anzunehmen, welches den Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen in seiner vollständigeren Form zur unmittelbaren Folge hat, und zugleich zu

anderen wichtigen Schlüssen Veranlassung giebt. Ich will das Gesetz sofort anführen, und seinen Sinn durch einige hinzugefügte Erläuterungen klar zu machen suchen, indem die Gründe, welche für seine Richtigkeit sprechen, soweit sie nicht schon durch seine innere Wahrscheinlichkeit unmittelbar gegeben sind, im Verlaufe der Abhandlung nach und nach hervortreten werden. Es lautet:

In allen Fällen, wo die in einem Körper enthaltene Wärme durch Ueberwindung von Widerständen eine mechanische Arbeit thut, ist die Grösse der Widerstände, welche sie überwinden kann, proportional der absoluten Temperatur.

Um die Bedeutung des Satzes zu verstehen, muss man die Vorgänge, durch welche die Wärme Arbeit leisten kann, näher ins Auge fassen. Diese Vorgänge lassen sich immer darauf zurückführen, dass durch die Wärme in irgend einer Weise die Anordnung der Bestandtheile eines Körpers geändert wird. So werden z. B. durch die Wärme die Körper ausgedehnt, und also die Molecüle von einander entfernt, wobei einerseits die gegenseitigen Anziehungen der Molecüle, und andererseits noch äussere Gegenkräfte, sofern solche vorhanden sind, überwunden werden müssen. Ferner werden durch die Wärme die Aggregatzustände geändert, indem feste Körper flüssig und sowohl feste als auch flüssige Körper luftförmig gemacht werden, wobei ebenfalls innere und der Regel nach auch äussere Kräfte zu überwinden sind. Ein anderer Fall, den ich noch erwähnen will, weil er von den vorigen sehr verschieden ist, und daher zeigt, wie mannichfaltig die hierhergehörigen Wirkungen sind, ist der, dass bei der Berührung zweier verschiedenartiger Stoffe durch die Wärme Electricität von dem einen Stoffe zum anderen getrieben wird, worauf die Entstehung der thermoelektrischen Ströme beruht.

In den zuerst erwähnten Fällen wird die Anordnung der Molecüle geändert. Da die Molecüle, auch während der Körper sich in einem stationären Zustande befindet, keine festen, unveränderlichen Lagen haben, sondern stets in mehr oder weniger ausgedehnten Bewegungen begriffen sind, so kann man sich, wenn von der *Anordnung der Molecüle* zu irgend einer Zeit die Rede ist, entweder eine solche Anordnung denken, die man erhält, wenn man jedes Molecül in der Lage nimmt, welche es in einem bestimmten Momente gerade hat, oder eine solche, bei der jedes

Molecül in einer mittleren Lage angenommen ist. Die Wirkung der Wärme geht nun immer dahin, den unter den Molecülen stattfindenden Zusammenhang zu vermindern, und wenn dieser gelöst ist, die mittleren Entfernungen der Molecüle zu vergrössern. Um dieses mathematisch ausdrücken zu können, wollen wir den Grad der Zertheilung des Körpers durch eine neu einzuführende Grösse darstellen, welche wir die *Disgregation* des Körpers nennen wollen, und mit Hülfe deren wir die Wirkung der Wärme einfach dahin definiren können, *dass sie die Disgregation zu vermehren sucht*. Wie man für diese Grösse ein bestimmtes Maass gewinnen kann, wird sich im Folgenden ergeben.

Was den zuletzt erwähnten Fall anbetrifft, so wird in diesem die Anordnung der Electricität geändert, eine Aenderung, welche sich in entsprechender Weise darstellen und in Rechnung bringen lässt, wie die Aenderung in der Lage der Molecüle, und welche wir uns, wo sie vorkommt, immer in dem allgemeinen Ausdrucke *Anordnungsänderung* oder *Aenderung der Disgregation* mit einbegriffen denken wollen.

Es versteht sich von selbst, dass jede der genannten Veränderungen auch im umgekehrten Sinne stattfinden kann, wenn die Wirkung der Gegenkräfte stärker ist, als die der Wärme. Ebenso wird als selbstverständlich angenommen, dass zur Hervorbringung von Arbeit stets eine entsprechende Menge Wärme verbraucht, und umgekehrt durch Verbrauch von Arbeit ebenso viel Wärme erzeugt wird.

§. 3. Wenn wir nun die einzelnen vorkommenden Fälle in Bezug auf die bei ihnen wirkenden Kräfte näher betrachten, so bietet sich zunächst als besonders einfach die Ausdehnung eines permanenten Gases dar. Man kann aus gewissen Eigenschaften der Gase schliessen, dass bei ihnen die gegenseitige Anziehung der Molecüle in ihren mittleren Entfernungen sehr gering ist, und daher der Ausdehnung des Gases nur einen sehr kleinen Widerstand entgegensetzt, so dass der Widerstand, welchen die Wände des einschliessenden Gefässes leisten, fast der ganzen Wirkung der Wärme das Gleichgewicht halten muss. Demnach bildet der äusserlich wahrnehmbare Druck des Gases ein angenähertes Maass für die auseinandertreibende Kraft der im Gase enthaltenen Wärme, und somit muss dem vorigen Gesetze nach dieser Druck der absoluten Temperatur angenähert proportional

sein. Die Richtigkeit dieses Resultates hat in der That so viele innere Wahrscheinlichkeit für sich, dass viele Physiker seit Gay-Lussac und Dalton jene Proportionalität ohne Weiteres vorausgesetzt und zur Berechnung der absoluten Temperatur benutzt haben.

Auch bei der oben erwähnten thermoelektrischen Wirkung ist die der Wärme entgegenwirkende Kraft eine einfache und leicht bestimmbare. Es wird nämlich an der Berührungsstelle zweier verschiedener Stoffe durch die Wärme so viel positive Elektrizität von dem einen zum anderen getrieben, bis die aus der elektrischen Spannung entstehende Gegenkraft der hinüber-treibenden Kraft das Gleichgewicht hält. Nun habe ich schon in einer früheren Abhandlung „über die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die thermoelektrischen Erscheinungen“¹⁾ nachgewiesen, dass, sofern mit der Temperaturänderung nicht gleichzeitig Aenderungen in der Anordnung der Molecüle verbunden sind, die durch die Wärme hervorgerufene Spannungsdifferenz der absoluten Temperatur proportional sein muss, wie es das obige Gesetz erfordert.

In den übrigen erwähnten und in den meisten anderen Fällen sind die Verhältnisse weniger einfach, weil bei ihnen die Kräfte, welche die Molecüle auf einander ausüben, eine wesentliche Rolle spielen, und diese Kräfte bis jetzt noch ganz unbekannt sind. So viel ergibt sich allerdings schon aus der blossen Betrachtung der äusseren Widerstände, welche die Wärme überwinden kann, dass die Kraft der Wärme im Allgemeinen mit der Temperatur zunimmt. Will man z. B. die Ausdehnung eines Körpers durch einen äusseren Druck verhindern, so muss man dazu einen um so grössern Druck anwenden, je weiter man den Körper erwärmt, und man kann daher, auch ohne die inneren Kräfte zu kennen, schliessen, dass der Gesamtwert der Widerstände, welche bei der Ausdehnung überwunden werden können, mit der Temperatur wächst. Ob er aber gerade in dem Verhältnisse wächst, wie das obige Gesetz es verlangt, lässt sich ohne Kenntniss der inneren Kräfte nicht direct nachweisen. Dagegen kann man umgekehrt jenes Gesetz, wenn man es als anderweitig bewiesen ansieht, dazu anwenden, die von den inneren Kräften geleisteten Widerstände zu bestimmen.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. XC, S. 513.

Die Kräfte, welche die Molecüle auf einander ausüben, sind nicht von so einfacher Art, dass man jedes Molecül durch einen blossen anziehenden Punct ersetzen könnte, denn es kommen viele Fälle vor, welche deutlich erkennen lassen, dass es nicht bloss auf die Entfernung der Molecüle, sondern auch auf ihre sonstige Lage zu einander ankommt. Betrachten wir z. B. das Schmelzen des Eises, so werden dabei unzweifelhaft innere Kräfte, welche die Molecüle auf einander ausüben, überwunden, und es findet also eine Vermehrung der Disgregation statt, und doch sind die Schwerpunkte der Molecüle im flüssigen Wasser durchschnittlich weniger weit von einander entfernt, als im Eise, da das Wasser eine grössere Dichtigkeit hat. Auch das eigenthümliche Verhalten des Wassers, dass es sich, wenn man es von 0° an erwärmt, zusammenzieht, und erst über 4° anfängt sich auszu dehnen, zeigt, dass auch im flüssigen Wasser in der Nähe des Schmelzpunktes die Vermehrung der Disgregation nicht mit Vergrösserung der mittleren Entfernungen der Molecüle verbunden ist.

Es würde daher bei den inneren Kräften, selbst wenn man sie nicht messen, sondern nur mathematisch ausdrücken wollte, schwer sein, einen passenden Ausdruck, welcher eine einfache Grössenbestimmung zulässt, für sie zu finden. Diese Schwierigkeit fällt aber fort, wenn man nicht die Kräfte selbst, sondern die *mechanische Arbeit*, welche bei irgend einer Anordnungsänderung zu ihrer Ueberwindung erforderlich ist, in Rechnung bringen will. Die Ausdrücke der Arbeitsgrössen sind einfacher, als diejenigen der betreffenden Kräfte, indem die Arbeitsgrössen sich sämmtlich ohne weitere Nebenangabe durch Zahlen mit derselben Einheit darstellen lassen, die man unter einander addiren und subtrahiren kann, wie verschiedenartig auch die Kräfte, auf welche sie sich beziehen, sein mögen.

Es ist daher für die Anwendung zweckmässig, das obige Gesetz dadurch umzugestalten, dass man statt der Kräfte, die bei ihrer Ueberwindung gethane Arbeit einführt. In dieser Form lautet es:

Die mechanische Arbeit, welche die Wärme bei irgend einer Anordnungsänderung eines Körpers thun kann, ist proportional der absoluten Temperatur, bei welcher die Aenderung geschieht.

§. 4. Das Gesetz spricht nicht von der Arbeit, welche die Wärme *thut*, sondern von der, welche sie *thun kann*, und ebenso ist in der ersten Form des Gesetzes von den Widerständen die Rede, welche die Wärme *überwinden kann*. Diese Unterscheidung ist aus folgendem Grunde nothwendig.

Da die äusseren Kräfte, welche während einer bestimmten Anordnungsänderung des Körpers auf ihn einwirken, sehr verschieden sein können, so kann es sein, dass die Wärme, indem sie eine Anordnungsänderung bewirkt, nicht den vollen Widerstand zu überwinden hat, den sie möglicher Weise überwinden könnte. Ein bekanntes oft besprochenes Beispiel hierzu bildet die Ausdehnung eines Gases, wenn sie nicht in der Weise stattfindet, dass das Gas dabei einen seiner Expansivkraft gleichen Gegendruck zu überwinden hat, sondern etwa dadurch veranlasst wird, dass der mit dem Gase gefüllte Raum mit einem anderen Raume in Verbindung gesetzt wird, welcher leer ist, oder Gas von geringerem Drucke enthält. In solchen Fällen muss natürlich, um die Kraft der Wärme zu bestimmen, nicht der Widerstand betrachtet werden, welcher wirklich überwunden wird, sondern der, welcher überwunden werden kann.

Auch bei Anordnungsänderungen von der entgegengesetzten Art, bei denen die Wirkung der Wärme durch die Gegenkräfte überwunden wird, kann ein ähnlicher Unterschied vorkommen; hier aber nur in dem Sinne, dass der Gesamtwert der Kräfte, welche die Wirkung der Wärme überwinden, wohl grösser sein kann, als die wirksame Kraft der Wärme, aber nicht kleiner.

Man kann die Fälle, bei denen ein solcher Unterschied vorkommt, auf folgende Art charakterisiren. Wenn die Anordnungsänderung in der Weise stattfindet, dass dabei Kraft und Gegenkraft gleich sind, so kann unter dem Einflusse derselben Kräfte die Aenderung auch im umgekehrten Sinne geschehen. Wenn aber eine Aenderung so stattfindet, dass dabei die überwindende Kraft grösser ist, als die überwundene, so kann unter dem Einflusse derselben Kräfte die Veränderung nicht im umgekehrten Sinne geschehen. Im ersteren Falle sagen wir, die Veränderung habe in *umkehrbarer* Weise stattgefunden, im letzteren, sie habe in *nicht umkehrbarer* Weise stattgefunden.

Streng genommen muss die überwindende Kraft immer stärker sein, als die überwundene; da aber der Kraftüberschuss keine bestimmte Grösse zu haben braucht, so kann man ihn sich immer

kleiner und kleiner werdend denken, so dass er sich dem Werthe Null bis zu jedem beliebigen Grade nähert. Man sieht daraus, dass der Fall, wo die Veränderung in umkehrbarer Weise stattfindet, ein Gränzfall ist, den man zwar nie vollständig erreichen, dem man sich aber beliebig nähern kann. Man kann daher bei theoretischen Betrachtungen von diesem Falle noch als von einem wirklich ausführbaren sprechen, und er spielt als Gränzfall sogar eine besonders wichtige Rolle in der Theorie.

Ich will bei dieser Gelegenheit gleich noch einen anderen Vorgang erwähnen, bei welchem jener Unterschied ebenfalls vorkommt. Wenn ein Körper einem anderen durch Leitung oder Strahlung Wärme abgeben soll (worunter im Falle der Strahlung, wo gegenseitige Mittheilung stattfindet, verstanden ist, dass der eine Körper dem anderen mehr Wärme mittheilt, als er von ihm empfängt), so muss der abgebende Körper wärmer sein, als der aufnehmende, und es kann daher zwischen zwei Körpern von verschiedenen Temperaturen der Wärmeübergang nur in Einem und nicht im entgegengesetzten Sinne stattfinden. Nur wenn ein Körper an einen anderen von gleicher Temperatur Wärme abgegeben hätte, könnte der Wärmeübergang auch ebenso gut in entgegengesetzter Richtung stattfinden. Nun ist zwar eine Wärmeabgabe an einen Körper von gleicher Temperatur, streng genommen, nicht möglich, da aber der Temperaturunterschied beliebig klein sein kann, so bildet auch hier der Fall, wo der Temperaturunterschied Null, und der Wärmeübergang daher umkehrbar ist, den Gränzfall, den man wenigstens theoretisch noch als möglich betrachten kann.

§. 5. Wir wollen nun den mathematischen Ausdruck des obigen Gesetzes ableiten, und zwar zunächst für den Fall, wo die Zustandsänderung, welche der betrachtete Körper erleidet, *in umkehrbarer Weise* stattfindet. Das Resultat, welches man für diesen Fall findet, lässt sich leicht nachträglich dahin erweitern, dass es auch die Fälle, wo eine Veränderung in nicht umkehrbarer Weise stattfindet, umfasst.

Es sei angenommen, dass der Körper irgend eine unendlich kleine Zustandsänderung erleide, wobei sowohl die in ihm enthaltene Wärmemenge, als auch die Anordnung seiner Bestandtheile sich ändern kann. Die in ihm enthaltene Wärmemenge sei mit H und die Aenderung dieser Grösse mit dH bezeichnet.

Die bei der Anordnungsänderung von der Wärme gethane Arbeit, und zwar die innere und äussere Arbeit zusammen, heisse dL , welche Grösse positiv oder negativ sein kann, je nachdem die wirksame Kraft der Wärme die ihr entgegenwirkenden Kräfte überwindet, oder von ihnen überwunden wird. Die zu dieser Arbeit verbrauchte Wärme erhalten wir, wenn wir die Arbeit mit dem Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit, welches A heissen möge, multipliciren; sie ist also AdL .

Die Summe $dH + AdL$ ist die Wärmemenge, welche der Körper während der Zustandsänderung von Aussen empfangen, also einem anderen Körper entziehen muss. Da wir nun früher eine unendlich kleine Wärmemenge, welche der veränderliche Körper einem anderen mittheilt, mit dQ bezeichnet haben, so müssen wir entsprechend die Wärmemenge, welche er einem anderen Körper entzieht, mit $-dQ$ bezeichnen, und erhalten somit die Gleichung:

$$-dQ = dH + AdL$$

oder

$$(1) \quad dQ + dH + AdL = 0^1).$$

Um nun auch die Disgregation in die Formeln einführen zu können, müssen wir zunächst feststellen, wie wir dieselbe als mathematische Grösse bestimmen wollen.

¹⁾ [In meinen früheren Abhandlungen habe ich die *innere* und *äussere* Arbeit, welche bei der Zustandsänderung des Körpers von der Wärme gethan wird, von einander getrennt. Sei die erstere mit dJ und die letztere dW bezeichnet, so lautet die obige Gleichung (1):

$$(a) \quad dQ + dH + AdJ + AdW = 0.$$

Da nun die bei einer Zustandsänderung stattfindende Vermehrung der im Körper wirklich vorhandenen Wärme und die zu innerer Arbeit verbrauchte Wärme Grössen sind, von denen wir gewöhnlich nicht die einzelnen Werthe, sondern nur ihre Summe kennen, und welche sich darin gleich verhalten, dass sie vollständig bestimmt sind, sobald der Anfangs- und Endzustand des Körpers gegeben ist, ohne dass die Art, wie der Körper aus dem einen in den anderen gekommen ist, bekannt zu sein braucht, so habe ich es für zweckmässig gehalten, eine Function einzuführen, welche die Summe dieser beiden Grössen darstellt, und welche ich mit U bezeichnet habe. Danach ist:

$$(b) \quad dU = dH + AdJ,$$

und die vorige Gleichung geht daher über in:

$$(c) \quad dQ + dU + AdW = 0,$$

Die Disgregation soll, wie in §. 2 angegeben wurde, den Grad der Zertheilung des Körpers darstellen. So ist z. B. die Disgregation eines Körpers im flüssigen Zustande grösser, als im festen, und im luftförmigen Zustande grösser, als im flüssigen. Wenn ferner von einer gegebenen Quantität eines Stoffes ein Theil fest und der andere flüssig ist, so ist die Disgregation um so grösser, je mehr von der ganzen Masse flüssig ist, und ebenso, wenn ein Theil flüssig und der andere luftförmig ist, so ist die Disgregation um so grösser, je grösser der luftförmige Theil ist. Die Disgregation eines Körpers ist vollständig bestimmt, wenn die Anordnung seiner Bestandtheile gegeben ist; dagegen kann man nicht umgekehrt sagen, dass auch die Anordnung seiner Bestandtheile vollständig bestimmt sei, wenn die Grösse der Disgregation gegeben ist. So kann z. B. bei einer gegebenen Menge eines Stoffes, wenn ein Theil derselben fest und der andere luftförmig ist, die Disgregation eben so gross sein, als wenn die ganze Menge flüssig wäre.

Wir wollen uns nun denken, dass der Körper unter Mitwirkung der Wärme seinen Zustand ändere, wobei wir uns vorläufig auf solche Zustandsänderungen beschränken wollen, welche in

und wenn man sich diese Gleichung für irgend eine endliche Zustandsänderung integrirt denkt, so lautet sie:

$$(d) \quad Q + U + A W = o.$$

Dieses sind die Gleichungen, welche ich theils in der speciellen Form, die sie für permanente Gase annehmen, theils in der vorstehenden allgemeinen Form in meinen Abhandlungen von 1850 und 54 angewandt habe, nur mit dem Unterschiede, dass ich dort den positiven und negativen Sinn der Wärmemengen umgekehrt gewählt habe, als es hier zur besseren Uebereinstimmung mit der in §. 1 angeführten Gleichung (I.) geschehen ist. Die von mir eingeführte Function U , welche in der Wärmetheorie vielfache Anwendungen finden kann, ist seitdem Gegenstand sehr interessanter mathematischer Entwicklungen von W. Thomson und Kirchhoff geworden. (Siehe Phil. Mag. Ser. IV, Vol. IX, p. 523 und Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 177.) Thomson hat sie „*the mechanical energy of a body in a given state*“ und Kirchhoff „Wirkungsfuction“ genannt. Obwohl ich glaube, dass meine ursprüngliche Definition [siehe oben S. 33 und S. 130], dass sie, wenn man von irgend einem Anfangszustande ausgeht, die Summe der hinzugekommenen wirklich vorhandenen und der zu innerer Arbeit verbrauchten Wärme darstelle, vollkommen streng ist, so kann ich doch gegen eine abgekürzte Bezeichnung durchaus nichts einwenden.

[In Bezug auf die Benennungen siehe noch den dieser Abhandlung hinzugefügten Zusatz A.]

stetiger und umkehrbarer Weise geschehen können, und zugleich annehmen wollen, dass der Körper in allen seinen Theilen gleiche Temperatur habe. Da die Vermehrung der Disgregation die Wirkung ist, durch welche die Wärme Arbeit leistet, so muss die Grösse der Arbeit zur Grösse der Disgregationsvermehrung in bestimmter Beziehung stehen, und wir wollen die noch willkürliche Grössenbestimmung der Disgregation dahin festsetzen, dass bei einer gegebenen Temperatur die Disgregationsvermehrung der Arbeit, welche die Wärme dabei thun kann, proportional wird. Was ferner den Einfluss der Temperatur betrifft, so wird dieser durch das obige Gesetz bestimmt. Es muss nämlich, wenn dieselbe Disgregationsänderung bei verschiedenen Temperaturen geschieht, die betreffende Arbeit der absoluten Temperatur proportional sein. Sei demnach Z die Disgregation des Körpers und dZ eine unendlich kleine Aenderung derselben, und dL die dazu gehörige unendlich kleine Arbeit, so kann man setzen:

$$dL = KT dZ$$

oder:

$$dZ = \frac{dL}{KT},$$

worin K eine Constante ist, welche von der noch unbestimmt gelassenen Maasseinheit abhängt, nach welcher Z gemessen werden soll. Wir wollen diese Maasseinheit so wählen, dass $K = \frac{1}{A}$ wird, und die Gleichung lautet:

$$(2) \quad dZ = \frac{A dL}{T}.$$

Denken wir uns dieses von irgend einem Anfangszustande an, bei welchem Z den Werth Z_0 hat, integrirt, so kommt:

$$(3) \quad Z = Z_0 + A \int \frac{dL}{T}.$$

Hierdurch ist die Grösse Z bis auf eine von dem gewählten Anfangszustande abhängige Constante bestimmt.

Wenn die Temperatur des Körpers nicht in allen Theilen gleich ist, so kann man sich den Körper in beliebig viele Theile zerlegt denken, und die Elemente dZ und dL in Gleichung (2) auf irgend einen Theil beziehen, und zugleich für T den Werth setzen, welchen die absolute Temperatur dieses Theiles hat. Wenn

man dann die Ausdrücke der unendlich kleinen Disgregationsänderungen der einzelnen Theile durch Summation, oder, wenn es unendlich viele Theile sein sollten, durch Integration vereinigt, so erhält man die auch noch unendlich kleine Disgregationsänderung des ganzen Körpers, und aus dieser kann man, wiederum durch Integration, jede beliebige endliche Disgregationsänderung erhalten.

Wir wenden uns nun zurück zur Gleichung (1), und eliminieren aus derselben mit Hülfe der Gleichung (2) das Arbeitselement dL . Dadurch kommt:

$$(4) \quad dQ + dH + TdZ = 0,$$

oder wenn wir mit T dividiren:

$$(5) \quad \frac{dQ + dH}{T} + dZ = 0.$$

Denken wir uns diese Gleichung für eine endliche Zustandsänderung integrirt, so kommt:

$$(II.) \quad \int \frac{dQ + dH}{T} + \int dZ = 0.$$

Sollte der Körper nicht in allen seinen Theilen gleiche Temperatur haben, so kann man ihn sich wieder in Theile zerlegt denken, und die Elemente dQ , dH und dZ in Gleichung (5) zunächst auf einen einzelnen Theil beziehen, und für T die absolute Temperatur dieses Theiles setzen. Die Integralzeichen in (II.) sind dann so zu verstehen, dass sie die Veränderungen aller Theile umfassen. Dabei ist zu bemerken, dass solche Fälle, wo ein in sich zusammenhängender Körper an verschiedenen Stellen verschiedene Temperaturen hat, und ein unmittelbarer Wärmeübergang durch Leitung von den wärmeren Stellen zu den kälteren stattfindet, hier vorläufig ausser Acht zu lassen sind, weil ein solcher Wärmeübergang nicht umkehrbar ist, und wir uns für jetzt auf die Betrachtung der umkehrbaren Veränderungen beschränkt haben.

Die Gleichung (II.) ist der gesuchte mathematische Ausdruck des obigen Gesetzes *für alle in umkehrbarer Weise stattfindenden Zustandsänderungen eines Körpers*, wobei es sich von selbst versteht, dass sie auch gültig bleiben muss, wenn man statt einer einzelnen Zustandsänderung eine Reihe von auf einander folgenden Zustandsänderungen betrachtet.

§. 6. Die Differentialgleichung (4), aus welcher die Gleichung (II.) hervorgegangen ist, hängt zusammen mit einer Differentialgleichung, welche sich aus den schon bisher bekannten Sätzen der mechanischen Wärmetheorie ergibt, und welche für den speciellen Fall, wo der betrachtete Körper ein vollkommenes Gas ist, ohne Weiteres in (4) übergeht.

Wir wollen annehmen, es sei irgend ein Körper von veränderlichem Volumen gegeben, auf welchen als äussere Kraft nur ein auf die Oberfläche ausgeübter Druck wirke. Das Volumen, welches er unter diesem Drucke p bei der (vom absoluten Nullpunkte an gezählten) Temperatur T einnimmt, sei v , und es sei vorausgesetzt, dass durch die Grössen T und v der Zustand des Körpers vollständig bestimmt sei. Wenn wir dann die Wärmemenge, welche der Körper aufnehmen muss, wenn er sich bei constanter Temperatur um dv ausdehnen soll, mit $\frac{dQ}{dv} dv$ bezeichnen (wobei zur besseren Uebereinstimmung mit der Bezeichnungsweise, welche in den in diesem Paragraphen vorkommenden Gleichungen sonst üblich ist, der positive Sinn der Wärmemenge anders gewählt ist, als in der Gleichung (4), wo nicht eine vom Körper aufgenommene, sondern eine von ihm abgegebene Wärmemenge positiv gerechnet wurde), so gilt folgende aus der mechanischen Wärmetheorie bekannte Gleichung:

$$\frac{dQ}{dv} = AT \frac{dp}{dT}.$$

Denken wir uns nun, es werde die Temperatur des Körpers um dT und sein Volumen um dv geändert, und nennen die Wärmemenge, welche er dabei aufnimmt, dQ , so können wir schreiben:

$$dQ = \frac{dQ}{dT} dT + \frac{dQ}{dv} dv.$$

Hierin wollen wir für die mit $\frac{dQ}{dT}$ bezeichnete Grösse, welche die spezifische Wärme bei constantem Volumen bedeutet ¹⁾, den Buchstaben c einführen, und für $\frac{dQ}{dv}$ können wir den vorhergegebenen Ausdruck setzen. Dann kommt:

¹⁾ [Sofern das Gewicht des betrachteten Körpers als eine Gewichtseinheit vorausgesetzt wird. 1864.]

$$(6) \quad dQ = cdT + AT \frac{dp}{dT} dv.$$

Da der Druck p die einzige äussere Kraft ist, welche der Körper bei der Ausdehnung zu überwinden hat, so ist $p dv$ die dabei gethane äussere Arbeit, und die Grösse $\frac{dp}{dT} dv$ giebt an, wie diese Arbeit mit der Temperatur wächst.

Wenden wir nun diese Gleichung auf ein vollkommenes Gas an, so ist bei diesem die specifische Wärme bei constantem Volumen als die wahre specifische Wärme [Wärmecapacität] ¹⁾ zu

¹⁾ [Ich muss hier einige Worte über die Ausdrücke *wahre specifische Wärme* und *wahre Wärmecapacität* sagen.

Nach der mechanischen Wärmetheorie braucht die Wärme, welche man einem Körper bei seiner Erwärmung mittheilt, nachher nicht wirklich als Wärme im Körper vorhanden zu sein, sondern es kann ein Theil derselben zu innerer oder äusserer Arbeit verbraucht sein. Hierdurch wird es nöthig, neben den verschiedenen specifischen Wärmen, welche angeben, wieviel Wärme man einem Körper bei den verschiedenen Arten der Erwärmung mittheilen muss (wie z. B. die specifische Wärme eines festen oder flüssigen Körpers unter gewöhnlichem atmosphärischen Drucke, die specifische Wärme eines Gases bei constantem Volumen und bei constantem Drucke und die specifische Wärme eines Dampfes im Maximum der Dichte), noch eine andere Grösse zu betrachten, welche angiebt, um wieviel die in einer Gewichtseinheit des betrachteten Stoffes wirklich vorhandene Wärme, d. h. die lebendige Kraft seiner Molecularbewegungen, bei der Erwärmung um einen Grad zunimmt.

Um mit Rankine, welcher diese Grösse *the real specific heat* genannt hat, in Uebereinstimmung zu bleiben, habe ich bisher den Ausdruck *wahre specifische Wärme* gebraucht; ich muss indessen gestehen, dass ich diesen Ausdruck eigentlich nicht ganz passend finde. Er deutet nämlich an, dass die anderen oben genannten Grössen, z. B. die specifische Wärme eines Gases bei constantem Drucke, mit Unrecht den Namen *specifische Wärme* erhalten haben. Nun liegt aber in den Worten *specifische Wärme* durchaus nichts, was dazu Veranlassung geben kann, zu sagen, dass die Wärmemenge, welche man einer Gewichtseinheit Gas mittheilen muss, um es unter constantem Drucke um einen Grad zu erwärmen, nicht die specifische Wärme bei constantem Drucke genannt werden dürfe. Anders ist es mit dem Worte *Wärmecapacität*. In diesem Worte ist deutlich ausgesprochen, dass es sich um die Wärme handelt, welche der Körper enthalten kann, und demgemäss ist dieses Wort ganz geeignet, auszudrücken, um wieviel die im Körper wirklich enthaltene Wärme bei der Erwärmung zunimmt, während auf die Wärmemenge, welche man dem Körper bei der Erwärmung im Ganzen zuführen muss, und von welcher ein Theil in Arbeit verwandelt wird, und nur der übrige Theil als Wärme im Körper verbleibt,

betrachten, welche die Vermehrung der im Gase wirklich vorhandenen Wärmemenge angiebt, denn zu Arbeit wird in diesem Falle keine Wärme verbraucht, da äussere Arbeit nur bei Volumenveränderungen gethan wird, und innere Arbeit bei vollkommenen Gasen überhaupt nicht vorkommt. Es ist also cdT als identisch mit dH zu betrachten. Ferner gilt für vollkommene Gase die Gleichung:

$$pv = RT,$$

worin R eine Constante ist, und man erhält daher:

$$\frac{dp}{dT} dv = \frac{R}{v} dv = R d \cdot \log v.$$

Dadurch geht die Gleichung (6) über in:

der Name *Wärmecapacität* dem strengen Wortlaute nach nicht anwendbar ist.

Ich würde es daher für zweckmässig halten, die beiden Ausdrücke *specifische Wärme* und *Wärmecapacität*, welche bisher in der Physik als gleichbedeutend angewandt wurden, in der Weise zu unterscheiden, dass der Ausdruck *specifische Wärme* für die Wärmemenge angewandt wird, welche man dem Körper bei der Erwärmung im Ganzen mittheilen muss, wobei sich dann je nach den verschiedenen Arten von Erwärmung auch verschiedene Arten von specifischer Wärme ergeben; und dass dagegen der Ausdruck *Wärmecapacität* für die wirklich im Körper vorhandene Wärme vorbehalten bleibt. Da aber diese Unterscheidung bis jetzt noch nicht gemacht ist, so kann man vorläufig noch das Wort *wahr* hinzufügen, und demnach die Grösse, welche angiebt, um wieviel die in einer Gewichtseinheit des betrachteten Stoffes wirklich vorhandene Wärme bei der Erwärmung um einen Grad zunimmt, die *wahre Wärmecapacität* des Stoffes nennen.

Um mit dieser Benennungsweise selbst den Anfang zu machen, will ich mir erlauben, im Texte die kleine Aenderung vorzunehmen, dass ich an den Stellen, wo im ursprünglichen Abdrucke *wahre specifische Wärme* steht, statt dessen setze: *wahre Wärmecapacität*. Dieses ist offenbar eine ganz äusserliche, nur auf den Wortlaut und nicht auf den Sinn bezügliche Aenderung, indem die Physiker zwischen den Ausdrücken *specifische Wärme* und *Wärmecapacität* bisher noch keinen Unterschied gemacht haben. Da ich aber im Uebrigen meine Abhandlungen, wie in der Vorrede gesagt ist, selbst dem Wortlaute nach ganz unverändert gelassen habe, so will ich dem entsprechend auch diese kleine Aenderung nicht ohne Weiteres, sondern nur in der Weise vornehmen, dass sie dem Leser durch ein in die Augen fallendes äusseres Merkmal kenntlich gemacht wird, was dadurch geschehen soll, dass überall, wo ich für den Ausdruck *specifische Wärme* das Wort *Wärmecapacität* setze, dieses letztere Wort in eckige Klammern geschlossen wird. 1864.]

$$(7) \quad dQ = dH + AR T d \cdot \log v^1)$$

Diese Gleichung stimmt, abgesehen von der Verschiedenheit des Vorzeichens von dQ , welche nur in der veränderten Bezeichnungsweise ihren Grund hat, mit der Gleichung (4) überein, und die dort durch das allgemeine Zeichen Z dargestellte Function hat in diesem speciellen Falle die Form $AR \log v$.

Rankine, welcher über die Verwandlung von Wärme in Arbeit mehrere interessante Abhandlungen geschrieben hat²⁾, hat eine entsprechende Umformung der Gleichung (6), wie sie vorher für vollkommene Gase angegeben wurde, auch für andere Körper vorgenommen, indem er (nur mit etwas anderen Buchstaben), setzt³⁾:

$$(8) \quad dQ = k dT + AT dF,$$

worin k die wahre [Wärmecapacität] des Körpers bedeutet, und F eine Grösse ist, bei deren Bestimmung Rankine vorzugsweise von dem oben erwähnten Umstande geleitet zu sein scheint, dass der in Gleichung (6) vorkommende Ausdruck $\frac{dp}{dT} dv$ die mit wachsender Temperatur stattfindende Zunahme der bei einer unendlich kleinen Volumenänderung gethanen äusseren Arbeit darstellt. Rankine definirt die Grösse F als das Verhältniss der Veränderung der äusseren Arbeit mit der Temperatur (*the rate of variation of effective work performed with temperature*), und indem er die äussere Arbeit, welche der Körper thun kann, wenn er bei einer bestimmten Temperatur aus einem gegebenen anderen Zustande in den gegenwärtigen übergeht, mit U bezeichnet, setzt er:

$$(9) \quad F = \frac{dU}{dT}.$$

In der gleich darauf folgenden Betrachtung des Falles, wo die

¹⁾ [Wenn man für dH das Product cdT und für $d \log v$ den Ausdruck $\frac{dv}{v}$ beibehält, so lautet die Gleichung (7):

$$dQ = cdT + AR \frac{T}{v} dv,$$

und ist dieselbe, welche in Abhandlung I. (S. 43) als Gleichung (II b.) vorkommt. 1864.]

²⁾ Siehe *Phil. Mag. 4th Ser. Vol. V, p. 106; Edinb. Phil. Journ. new Ser. Vol. II, p. 120; Manual of the Steam Engine.*

³⁾ *Manual of the Steam Engine p. 310.*

äussere Arbeit nur in der Ueberwindung eines äusseren Druckes besteht, giebt er die Gleichung:

$$U = \int p \, dv,$$

woraus folgt:

$$(10) \quad F = \int \frac{dp}{dT} \, dv.$$

Die hierin vorkommenden Integrale sind unter Voraussetzung einer constanten Temperatur von einem gegebenen Anfangsvolumen bis zu dem gerade stattfindenden Volumen zu nehmen. Indem er diesen Werth von F in die Gleichung (8) einsetzt, schreibt er dieselbe in folgender Form:

$$(11) \quad dQ = \left(k + AT \int \frac{d^3p}{dT^3} \, dv \right) dT + AT \frac{dp}{dT} \, dv.$$

Weshalb er hier als Anfangsvolumen gerade das unendlich grosse Volumen wählt, giebt er nicht an, obwohl diese Wahl offenbar nicht gleichgültig ist.

Man sieht leicht, dass diese Art, die Gleichung (6) abzuändern, von meiner Entwicklung sehr verschieden ist; auch sind die Resultate von einander abweichend, indem die Grösse F mit der entsprechenden Grösse $\frac{1}{A} Z$ in meinen Gleichungen nicht identisch ist, sondern nur in dem Theile mit ihr übereinstimmt, dessen Ableitung aus schon bekannten Daten möglich ist. Durch das letzte Glied der Gleichung (6) ist nämlich für die einzuführende Grösse der Differentialcoefficient nach v gegeben, indem man, um dieses Glied zu erhalten, jedenfalls setzen muss:

$$(12) \quad \frac{dF}{dv} = \frac{1}{A} \frac{dZ}{dv} = \frac{dp}{dT} \text{ } ^1).$$

Rankine hat nun, wie aus Gleichung (10) hervorgeht, die Grösse F dadurch gebildet, dass er diesen für den Differentialcoefficienten

¹⁾ [Denken wir uns eine Function von T und v eingeführt, welche nach Belieben mit F oder mit $\frac{1}{A} Z$ bezeichnet werden möge, aber in beiden Fällen die Eigenschaft haben soll, dass man setzen kann:

$$dQ = k \, dT + AT \, dF$$

oder:

$$dQ = k \, dT + T \, dZ,$$

nach v gegebenen Ausdruck einfach nach v integrirt hat. Um zu sehen, wie die Grösse $\frac{1}{A} Z$ sich hiervon unterscheidet, wollen wir den im vorigen Paragraphen gegebenen Ausdruck von Z etwas umformen.

Nach Gleichung (2) ist:

$$\frac{T}{A} dZ = dL.$$

Hierin bedeutet dL die bei der unendlich kleinen Zustandsänderung des Körpers gethane innere und äussere Arbeit zusammen. Die innere Arbeit wollen wir mit dJ bezeichnen, und da J für den Fall, wo der Zustand des Körpers durch seine Temperatur T und sein Volumen v bestimmt wird, als Function dieser beiden Grössen zu betrachten ist, so können wir setzen:

$$dJ = \frac{dJ}{dT} dT + \frac{dJ}{dv} dv.$$

Für die äussere Arbeit haben wir unter der Voraussetzung, dass sie nur in der Ueberwindung eines äusseren Druckes besteht, den Ausdruck $p dv$. Demnach können wir die obige Gleichung, wenn wir auch das Differential dZ in seine beiden Theile auflösen, so schreiben:

$$\frac{T}{A} \frac{dZ}{dT} dT + \frac{T}{A} \frac{dZ}{dv} dv = \frac{dJ}{dT} dT + \left(\frac{dJ}{dv} + p \right) dv,$$

woraus folgt:

so kann man diese Gleichungen in folgender Form schreiben:

$$dQ = \left(k + AT \frac{dF}{dT} \right) dT + AT \frac{dF}{dv} dv$$

oder:

$$dQ = \left(k + T \frac{dZ}{dT} \right) dT + T \frac{dZ}{dv} dv.$$

Hält man diese beiden Gleichungen mit (6) zusammen, und bedenkt, dass der Factor von dv in allen drei Gleichungen derselbe sein muss, so ergibt sich unmittelbar, dass die Grössen F und $\frac{1}{A} Z$ der in (12) ausgedrückten Bedingung entsprechen müssen. 1864.]

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{T}{A} \frac{dZ}{dT} = \frac{dJ}{dT} \\ \frac{T}{A} \frac{dZ}{dv} = \frac{dJ}{dv} + p. \end{cases}$$

Wenn wir die erste dieser Gleichungen nach v , und die zweite nach T differentiiren, so erhalten wir:

$$\frac{T}{A} \frac{d^2 Z}{dT dv} = \frac{d^2 J}{dT dv}$$

$$\frac{1}{A} \frac{dZ}{dv} + \frac{T}{A} \frac{d^2 Z}{dT dv} = \frac{d^2 J}{dT dv} + \frac{dp}{dT}.$$

Durch Subtraction der ersten dieser Gleichungen von der zweiten kommt:

$$\frac{1}{A} \frac{dZ}{dv} = \frac{dp}{dT}.$$

Der Differentialcoefficient von Z nach v erfüllt also die in (12) gegebene Bedingung. Zugleich ist durch die erste der Gleichungen (13) auch der Differentialcoefficient nach T gegeben, und indem wir diese beiden zusammenfassen, erhalten wir die vollständige Differentialgleichung:

$$(14) \quad \frac{1}{A} dZ = \frac{1}{T} \frac{dJ}{dT} dT + \frac{dp}{dT} dv.$$

Diese Gleichung muss integrirt werden, um die Grösse $\frac{1}{A} Z$ zu erhalten. Dieses Integral ist, wie man leicht sieht, von dem, welches man erhält, wenn man nur das letzte Glied integrirt, im Allgemeinen um eine Function von T verschieden. Nur, wenn $\frac{dJ}{dT} = 0$ ist, woraus dann, damit die vorige Gleichung integrabel sei, folgt, dass auch $\frac{d^2 p}{dT^2} = 0$ sein muss, sind beide Integrale ohne Weiteres als gleich zu betrachten, ein Fall, welcher bei den vollkommenen Gasen eintritt.

Ich glaube gerade das als das wesentlich Neue in meiner Gleichung (II.) bezeichnen zu können, dass die in ihr vorkommende Grösse Z durch meine Entwicklung eine bestimmte physikalische Bedeutung gewonnen hat, aus welcher hervorgeht, dass sie durch die augenblicklich stattfindende Anordnung der Be-

standtheile des Körpers vollständig bestimmt ist. Nur hierdurch wird es möglich, aus jener Gleichung den nachfolgenden wichtigen Schluss zu ziehen.

§. 7. Wir wollen nun untersuchen, in welcher Weise man von der Gleichung (II.) zu der in §. 1 angeführten Gleichung (I.) gelangen kann, welche nach dem früher von mir aufgestellten Grundsätze für jeden *umkehrbaren Kreisprocess* gelten muss.

Wenn die auf einander folgenden Zustandsänderungen einen *Kreisprocess* bilden, so ist die Disgregation des Körpers zu Ende des Vorganges dieselbe, wie zu Anfang, und es muss also sein:

$$(15) \quad \int dZ = 0.$$

Dadurch geht die Gleichung (II.) über in:

$$(16) \quad \int \frac{dQ + dH}{T} = 0.$$

Damit diese Gleichung mit der Gleichung (I.), nämlich:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

übereinstimme, muss für jeden umkehrbaren Kreisprocess folgende Gleichung gelten:

$$(III.) \quad \int \frac{dH}{T} = 0.$$

Diese Gleichung ist es, welche zu der in der Einleitung ¹⁾ erwähnten, von den gewöhnlichen Ansichten abweichenden Folgerung führt. Es lässt sich nämlich beweisen, dass es für die Richtigkeit, dieser Gleichung *hinreichend* und *nothwendig* ist, folgenden Satz anzunehmen:

Die Menge der in einem Körper wirklich vorhandenen Wärme ist nur von seiner Temperatur und nicht von der Anordnung seiner Bestandtheile abhängig.

Dass die Annahme dieses Satzes für die Gleichung (III.) *hinreichend* ist, ist unmittelbar klar, denn, wenn H eine Function der Temperatur allein ist, so nimmt der Differentialausdruck $\frac{dH}{T}$ die Form $f(T) dT$ an, worin $f(T)$ selbstverständlich eine reelle, ein-

¹⁾ [Oben S. 243.]

deutige Function ist, und das Integral dieses Ausdruckes muss, wenn der Anfangs- und Endwerth von T gleich sind, offenbar Null sein.

Die *Nothwendigkeit* des Satzes lässt sich folgendermaassen beweisen.

Um die Zustandsänderungen auf Aenderungen gewisser Grössen zurückführen zu können, wollen wir annehmen, die Art, wie der Körper seinen Zustand ändert, sei nicht vollkommen willkürlich, sondern sei solchen Bedingungen unterworfen, dass durch die Temperatur und irgend eine zweite von der Temperatur unabhängige Grösse der Zustand des Körpers bestimmt sei. Diese zweite Grösse muss offenbar mit der Anordnung der Bestandtheile zusammenhängen; man kann sich z. B. die Disgregation des Körpers als solche Grösse denken, es kann aber auch irgend eine andere von der Anordnung der Bestandtheile abhängige Grösse sein. Ein häufig vorkommender und oft besprochener Fall ist der, wo das *Volumen* des Körpers die zweite Grösse ist, welche man unabhängig von der Temperatur ändern kann, und welche mit der Temperatur zusammen den Zustand des Körpers bestimmt. Wir wollen die zweite Grösse allgemein mit X bezeichnen, so dass T und X die beiden Grössen sind, von welchen der Zustand des Körpers abhängt.

Da nun die in dem Körper vorhandene Wärmemenge H eine Grösse ist, die jedenfalls durch den augenblicklichen Zustand des Körpers vollständig bestimmt ist, so muss sie in diesem Falle, wo der Zustand des Körpers durch die Grössen T und X bestimmt wird, eine Function dieser beiden Grössen sein. Demnach können wir das Differential dH in folgender Form schreiben:

$$(17) \quad dH = M dT + N dX,$$

worin M und N Functionen von T und X sind, welche der bekannten Bedingungsgleichung genügen müssen, welcher die Differentialcoefficienten einer Function von zwei unabhängigen Veränderlichen unterworfen sind, nämlich:

$$(18) \quad \frac{dM}{dX} = \frac{dN}{dT}.$$

Wenn ferner das Integral $\int \frac{dH}{T}$ jedesmal Null werden soll, so oft die Grössen T und X wieder dieselben Werthe, wie zu Anfang, er-

reichen, so muss $\frac{dH}{T}$ ebenfalls das vollständige Differential einer Function von T und X sein. Da wir nun in Folge von (17) schreiben können:

$$(19) \quad \frac{dH}{T} = \frac{M}{T} dT + \frac{N}{T} dX,$$

so erhalten wir für die hierin vorkommenden Differentialcoefficienten, ganz der Gleichung (18) entsprechend, die Bedingungs-gleichung:

$$(20) \quad \frac{d}{dX} \left(\frac{M}{T} \right) = \frac{d}{dT} \left(\frac{N}{T} \right).$$

Durch Ausführung der Differentiationen geht diese Gleichung über in:

$$(21) \quad \frac{1}{T} \frac{dM}{dX} = \frac{1}{T} \frac{dN}{dT} - \frac{N}{T^2},$$

und wenn man hierauf die Gleichung (18) anwendet, so kommt:

$$(22) \quad N = 0.$$

Die Grösse N ist nach (17) der Differentialcoefficient von H nach X , und wenn dieser Differentialcoefficient allgemein gleich Null ist, so muss H selbst von X unabhängig sein; und da wir unter X jede beliebige von T unabhängige Grösse, welche mit T zusammen den Zustand des Körpers bestimmt, verstehen können, so folgt, dass H nur eine Function von T sein kann.

§. 8. Dieser letzte Satz scheint nach den bisher allgemein verbreiteten Vorstellungen mit bekannten Thatsachen im Widerspruche zu stehen.

Ich will als Beispiel zur Erläuterung zunächst einen Fall wählen, welcher sehr bekannt, und in welchem die Abweichung besonders gross ist, nämlich das Wasser in seinen verschiedenen Zuständen. Wir können das Wasser bei derselben Temperatur im tropfbar flüssigen Zustande und im festen Zustande als Eis haben, und der obige Satz behauptet, dass die in ihm enthaltene Wärme in beiden Fällen gleich sei. Dem scheint die Erfahrung zu widersprechen. Die specifische Wärme des Eises ist nur etwa halb so gross, als die des flüssigen Wassers, und hierdurch scheint Veranlassung zu folgendem Schlusse gegeben zu sein. Wenn bei irgend einer Temperatur wirklich eine Gewichtseinheit Eis und

eine Gewichtseinheit Wasser gleich viel Wärme enthielten, und man nun beide erwärmte oder abkühlte, so müsste man dazu dem Wasser mehr Wärme mittheilen oder entziehen, als dem Eise, und die Gleichheit der Wärmemengen könnte also bei anderen Temperaturen nicht bestehen. Ein ähnlicher Unterschied, wie zwischen dem flüssigen Wasser und dem Eise, findet auch zwischen dem flüssigen Wasser und dem Wasserdampfe statt, indem die specifische Wärme des Dampfes viel geringer ist, als die des Wassers.

Um diesen Unterschied zu erklären, muss ich daran erinnern, dass von der Wärmemenge, welche ein Körper bei der Erwärmung aufnimmt, nur ein Theil zur Vermehrung der wirklich vorhandenen Wärme dient, indem der übrige Theil zu Arbeit verbraucht wird. Ich glaube nun, dass die Verschiedenheit der specifischen Wärme in den drei Aggregatzuständen des Wassers darauf beruht, dass der zu Arbeit verbrauchte Theil sehr verschieden ist, und zwar im flüssigen Zustande bedeutend grösser, als in den beiden anderen Zuständen¹⁾. Wir müssen also hier die beobachtete specifische Wärme von der wahren [Wärmecapacität], mit welcher man die Temperaturänderung dT multipliciren muss, um die entsprechende Vermehrung der wirklich vorhandenen Wärme zu erhalten, unterscheiden, und ich glaube nach dem obigen Satze annehmen zu müssen, dass die wahre [Wärmecapacität] des Wassers in allen drei Aggregatzuständen gleich ist, und dasselbe, was in dieser Beziehung vom Wasser gilt, muss natürlich

¹⁾ Ich habe diese Ansicht schon in meiner ersten Abhandlung über die mechanische Wärmetheorie ausgesprochen, indem ich in einer Anmerkung [S. 23], welche sich auf die Abnahme der Cohäsion des Wassers mit steigender Temperatur bezieht, gesagt habe: „Daraus folgt zugleich, dass von der Wärmemenge, welche das Wasser bei seiner Erwärmung von Aussen empfängt, nur ein Theil als freie Wärme zu betrachten ist, während der andere zur Verringerung der Cohäsion verbraucht wird. Mit dieser Ansicht steht auch der Umstand im Einklange, dass das Wasser eine so viel grössere specifische Wärme hat, als das Eis und wahrscheinlich auch, als der Dampf.“ Damals waren die Versuche von Regnault über die specifische Wärme der Gase und Dämpfe noch nicht veröffentlicht, und man fand in den Lehrbüchern für die specifische Wärme des Wasserdampfes noch die von de la Roche und Bérard gefundene Zahl 0,847; ich hatte aber schon damals aus den hier besprochenen theoretischen Gründen geschlossen, dass diese Zahl viel zu gross sein müsse, und darauf beziehen sich die letzten Worte jener Bemerkung: „und wahrscheinlich auch, als der Dampf.“

von anderen Stoffen in gleicher Weise gelten. Um die wahre [Wärmecapacität] eines Stoffes experimentell zu bestimmen, müsste man ihn als stark überhitzten Dampf anwenden, und zwar in einem solchen Zustande der Ausdehnung, wo der Dampf schon ohne merklichen Fehler als ein vollkommenes Gas zu betrachten ist, und dann seine specifische Wärme bei constantem Volumen bestimmen ¹⁾.

Rankine ist in Bezug auf die [Wärmecapacität] in verschiedenen Aggregatzuständen nicht meiner Ansicht. Er sagt auf S. 307 seines *Manual of the Steam Engine*: „Die wahre specifische Wärme jeder Substanz ist constant bei allen Dichtigkeiten, so lange die Substanz denselben Zustand, den festen, flüssigen oder gasförmigen behält; aber der Uebergang zwischen irgend zweien dieser Zustände ist oft mit einer Aenderung der wahren specifischen Wärme verbunden, die zuweilen bedeutend ist.“ Vom Wasser insbesondere sagt er auf derselben Seite, dass die wahre specifische Wärme des flüssigen Wassers wahrscheinlich nahe gleich (*equal sensibly*) der scheinbaren specifischen Wärme sei, während sie nach der oben von mir ausgesprochenen Ansicht weniger als die Hälfte von der scheinbaren specifischen Wärme beträgt.

Wenn Rankine zugiebt, dass in verschiedenen Aggregatzuständen die wahre [Wärmecapacität] verschieden sein könne, so sehe ich auch nicht ein, weshalb man annehmen muss, dass sie innerhalb desselben Aggregatzustandes constant sei. Es kommen innerhalb Eines Aggregatzustandes, z. B. innerhalb des festen, auch Aenderungen in der Anordnung der Molecüle vor, welche zwar weniger bedeutend, aber im Wesentlichen von derselben Art sind, wie die Aenderungen, welche mit dem Uebergange aus dem einen Aggregatzustande in den anderen verbunden sind, und es scheint mir daher eine Willkürlichkeit darin zu liegen, für die kleinen Aenderungen das zu leugnen, was man für grössere Aenderungen zugiebt. Ich kann mich in diesem Punkte mit der Art, wie der geistreiche englische Mathematiker den Gegenstand behandelt, nicht einverstanden erklären, sondern, indem ich mich einfach an das von mir aufgestellte Gesetz über die wirkende Kraft der

¹⁾ [In dem dieser Abhandlung beigefügten *Zusatze B.* befindet sich eine Tabelle, in welcher für diejenigen Gase und Dämpfe, für welche Regnault die specifischen Wärmen bei constantem Drucke beobachtet hat, die daraus nach den Principien der mechanischen Wärmetheorie berechneten specifischen Wärmen bei constantem Volumen zusammengestellt sind.]

Wärme halte, scheint mir nur einer der beiden folgenden Fälle möglich zu sein. Entweder jenes Gesetz ist richtig, dann ist die wahre [Wärmecapacität] eben so gut in verschiedenen Aggregatzuständen, wie in demselben Aggregatzustande gleich; oder jenes Gesetz ist nicht richtig, dann wissen wir über die wahre [Wärmecapacität] überhaupt nichts Bestimmtes, und sie kann eben so gut innerhalb desselben Aggregatzustandes, wie in verschiedenen Aggregatzuständen, verschieden sein.

§. 9. Ich glaube sogar die Anwendung jenes Gesetzes, wenn es richtig ist, noch weiter ausdehnen zu müssen, nämlich auf *chemische Verbindungen und Zersetzungen*.

Die Trennung chemisch verbundener Stoffe ist auch eine Vermehrung der Disgregation und die chemische Verbindung vorher getrennter Stoffe eine Verminderung der Disgregation, und man kann diese Prozesse daher einer ähnlichen Betrachtung unterwerfen, wie die Dampfbildung und den Dampfniederschlag. Dass auch hier die Wärme dahin wirkt, die Disgregation zu vermehren, geht aus manchen bekannten Erscheinungen hervor, indem viele Verbindungen durch Wärme in ihre Bestandtheile zerlegt werden können, wie z. B. Quecksilberoxyd und bei sehr hoher Temperatur auch Wasser. Man könnte vielleicht hiergegen anführen, dass in anderen Fällen die Temperaturerhöhung dahin wirkt, die Vereinigung zweier Stoffe zu befördern, wie z. B. Wasserstoff und Sauerstoff bei niederer Temperatur sich nicht verbinden, wohl aber bei höherer. Ich glaube aber, dass hierbei die Wärme nur eine secundäre Wirkung übt, indem sie dazu beiträgt, die Atome in solche Lagen zu einander zu bringen, dass die ihnen inne wohnenden Kräfte, mittelst deren sie sich zu vereinigen suchen, in Wirksamkeit treten können. Die Wärme selbst kann meiner Ansicht nach nie vereinigend, sondern immer nur trennend wirken.

Ein anderer Umstand, welcher in diesem Falle die Betrachtung erschwert, ist der, dass bei den bisherigen Schlüssen immer vorausgesetzt war, dass die betreffenden Veränderungen in stetiger und umkehrbarer Weise geschehen können, was bei der Art, wie wir die chemischen Prozesse hervorrufen, gewöhnlich nicht stattfindet. Indessen kommen doch Fälle vor, wo diese Bedingung erfüllt ist, besonders bei den chemischen Veränderungen, welche durch Mitwirkung elektrischer Kräfte veranlasst werden. Durch den galvanischen Strom können wir auf einfache Weise Verbin-

dungen und Zersetzungen eintreten lassen, und dabei bildet die Zelle, in welcher der chemische Process vor sich geht, selbst ein galvanisches Element, dessen elektromotorische Kraft entweder dazu beiträgt, den Strom zu verstärken, oder durch andere elektromotorische Kräfte überwunden werden muss, so dass im einen Falle Gewinn, im anderen Verbrauch von Arbeit stattfindet.

In ähnlicher Weise, glaube ich, würden wir in allen Fällen unter Gewinn oder Verbrauch von Arbeit die Verbindung oder Trennung der Stoffe nach Willkür leiten können, wenn wir die Mittel besäßen, auf die einzelnen Atome beliebig einzuwirken, und sie in jede beliebige Lage zu einander zu bringen. Zugleich glaube ich, dass die Wärme, abgesehen von ihren secundären Wirkungen, bei allen chemischen Processen in bestimmter Weise dahin wirkt, die Vereinigung der Atome zu erschweren und die Trennung derselben zu fördern, und dass die Stärke dieser Wirkung ebenfalls unter dem oben angeführten allgemeinen Gesetze steht.

Wenn das der Fall ist, so muss auch der aus jenem Gesetze abgeleitete Satz hier Anwendung finden, und ein chemisch zusammengesetzter Stoff muss eben so viel Wärme enthalten, als seine Bestandtheile im getrennten Zustande bei derselben Temperatur enthalten würden. Daraus folgt, dass die wahre [Wärmecapacität] jeder Verbindung sich auf einfache Weise aus den wahren [Wärmecapacitäten] der einfachen Stoffe berechnen lassen muss¹⁾. Berücksichtigt man dazu die bekannte Beziehung zwischen den specifischen Wärmen der einfachen Stoffe und ihren Atomgewichten, welche, wie ich glaube, für die wahren [Wärmecapacitäten] nicht bloss angenähert, sondern genau richtig ist, so sieht man, welche durchgreifenden Vereinfachungen das aufgestellte Gesetz, wenn es richtig ist, in die Wärmelehre bringen kann.

§. 10. Nach diesen Auseinandersetzungen kann ich nun die erweiterte Form des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen angeben.

¹⁾ [Eine in den Ann. der Chem. und Pharm. von mir veröffentlichte Note, welche Gelegenheit bietet, zu prüfen; in wie weit die für eine Reihe von Gasen nach Regnault's Beobachtungsdaten berechneten specifischen Wärmen bei constantem Volumen dem hier im Texte in Bezug auf die wahren Wärmecapacitäten gefolgerten Satze entsprechen, ist ihrem Hauptinhalte nach in dem schon weiter oben erwähnten *Zusatze B.* mitgetheilt. 1864.]

In §. 1 habe ich zwei Arten von Verwandlungen angeführt, erstens die Verwandlung von Arbeit in Wärme und umgekehrt, und zweitens den Wärmeübergang zwischen Körpern von verschiedenen Temperaturen. Zu diesen nehmen wir nun als dritte Art der Verwandlung noch die Veränderung der Disgregation eines Körpers hinzu, und zwar in dem Sinne, dass wir die Zunahme der Disgregation als positive und die Abnahme als negative Verwandlung betrachten.

Wir wollen nun zunächst die erste und letzte Verwandlung unter einander in Beziehung bringen, wobei dieselben Umstände zur Sprache kommen, von denen schon im §. 5 die Rede gewesen ist. Wenn ein Körper seine Disgregation in umkehrbarer Weise ändert, so ist damit eine Verwandlung zwischen Wärme und Arbeit verbunden, und wir können die Aequivalenzwerthe der beiden Arten von Verwandlungen dadurch bestimmen, dass wir die Verwandlungen, welche gleichzeitig stattfinden, unter einander vergleichen.

Nehmen wir erstens an, *es finde eine bestimmte Anordnungsänderung bei verschiedenen Temperaturen statt*, so ist die Menge der Wärme, welche dabei in Arbeit verwandelt wird, oder aus Arbeit entsteht, verschieden, und zwar ist sie dem obigen Gesetze nach der absoluten Temperatur proportional. Betrachten wir nun die Verwandlungen, welche einer und derselben Anordnungsänderung entsprechen, als äquivalent, so ergibt sich, dass wir zur Bestimmung der Aequivalenzwerthe dieser Verwandlungen die betreffenden Wärmemengen durch die dazugehörigen absoluten Temperaturen dividiren müssen. Die Entstehung der Wärmemenge Q aus Arbeit muss also, wenn sie bei der Temperatur T stattfindet, den Aequivalenzwerth

$$\frac{Q}{T} \cdot \text{Const.}$$

haben, und wenn wir hierin die Constante, welche willkürlich angenommen werden kann, gleich der Einheit setzen, so erhalten wir den in §. 1 angeführten Ausdruck.

Nehmen wir zweitens an, *bei einer bestimmten Temperatur finden verschiedene Anordnungsänderungen statt*, welche mit Disgregationsvermehrung verbunden sind, und setzen wir fest, dass solche Disgregationsvermehrungen, bei denen gleich viel Wärme in Arbeit verwandelt wird, als unter einander äquivalent betrach-

tet werden sollen, und dass ihr Aequivalenzwerth demjenigen der gleichzeitig stattfindenden Verwandlung aus Wärme in Arbeit, absolut genommen, gleich, aber dem Vorzeichen nach entgegengesetzt sein soll, so ist damit der Anhalt zur Bestimmung der Aequivalenzwerthe der Disgregationsveränderungen gegeben.

Durch Verbindung dieser beiden Regeln können wir auch den Aequivalenzwerth einer Disgregationsänderung, welche bei verschiedenen Temperaturen geschieht, bestimmen, und erhalten dadurch den in §. 5 gegebenen Ausdruck. Sei nämlich dL ein Element der bei der Disgregationsänderung geleisteten Arbeit, wozu die Wärmemenge $A dL$ verbraucht ist, und sei der Aequivalenzwerth der Disgregationsänderung durch die Differenz $Z - Z_0$ bezeichnet, so ist:

$$Z - Z_0 = A \int \frac{dL}{T}.$$

Was endlich den oben als zweite Verwandlungsart angeführten Vorgang anbetrifft, nämlich den Wärmeübergang zwischen Körpern von verschiedenen Temperaturen, so kann dieser bei umkehrbaren Zustandsänderungen nur dadurch veranlasst werden, dass bei der einen Temperatur Wärme in Arbeit und bei der anderen wieder Arbeit in Wärme verwandelt wird, und er ist daher schon unter die Verwandlungen der ersten Art begriffen. Ueberhaupt kann man bei Aufstellung der mathematischen Formeln, wie ich schon in meiner früheren Abhandlung erwähnt habe, eine Verwandlung der zweiten Art immer als eine Verbindung zweier Verwandlungen der ersten Art ansehen.

Wir wollen nun zur Gleichung (II.) zurückkehren, nämlich:

$$\int \frac{dQ + dH}{T} + \int dZ = 0.$$

Hierin ist dH die Vermehrung der im Körper vorhandenen Wärmemenge während einer unendlich kleinen Zustandsänderung, und dQ die gleichzeitig nach Aussen abgegebene Wärme. Die Summe $dQ + dH$ ist also die Wärmemenge, welche, wenn sie positiv ist, aus Arbeit neu entstanden, und wenn sie negativ ist, in Arbeit verwandelt sein muss. Demnach ist das erste Integral in der vorigen Gleichung der Aequivalenzwerth aller vorgekommenen Verwandlungen der ersten Art, und das zweite Integral stellt die Verwandlungen der dritten Art dar, und die Summe

dieser sämtlichen Verwandlungen muss, wie die Gleichung aussagt, gleich Null sein.

Hiernach kann man den Satz, soweit er die *umkehrbaren* Zustandsänderungen anbetrifft, folgendermaassen aussprechen:

Wenn man für die bei der absoluten Temperatur T stattfindende Entstehung der Wärmemenge Q aus Arbeit den Aequivalenzwerth $\frac{Q}{T}$ annimmt, so lässt sich als zweite dazugehörige Verwandlung eine Grösse einführen, welche sich auf die Anordnungsänderung des Körpers bezieht, und durch den Anfangs- und Endzustand des Körpers vollständig bestimmt ist, und welche die Bedingung erfüllt, dass bei jeder umkehrbaren Zustandsänderung die algebraische Summe der Verwandlungen gleich Null ist.

§. 11. Wir müssen nun untersuchen, wie sich der vorige Satz ändert, wenn wir die Bedingung, dass alle Zustandsänderungen des Körpers in umkehrbarer Weise vor sich gehen, fallen lassen.

Aus dem, was in §. 4 über die nicht umkehrbaren Zustandsänderungen gesagt ist, können wir leicht für alle drei Verwandlungsarten folgendes gemeinsame Verhalten erkennen. Es kann nie eine negative Verwandlung stattfinden, ohne dass gleichzeitig eine positive stattfindet, deren Aequivalenzwerth mindestens eben so gross ist; dagegen brauchen die positiven Verwandlungen nicht nothwendig mit eben so grossen negativen verbunden zu sein, sondern können in Begleitung von kleineren negativen Verwandlungen, oder auch ganz ohne solche vorkommen.

Wenn Wärme in Arbeit verwandelt werden soll, was eine negative Verwandlung ist, so muss dazu eine positive Disgregationsänderung stattfinden, welche nicht unter jener bestimmten Grösse, die wir als die gleichwerthige betrachten, sein kann. Bei der positiven Verwandlung von Arbeit in Wärme dagegen verhält es sich anders. Wenn die Kraft der Wärme durch Gegenkräfte überwunden, und dadurch eine negative Disgregationsänderung hervorgebracht wird, so wissen wir, dass dabei die überwindenden Kräfte grösser sein können, als sie für den Zweck zu sein brauchen. Durch den Kraftüberschuss können dann die betreffenden Massentheile in Bewegungen von beträchtlichen Geschwindigkeiten gerathen, und diese Bewegungen können sich nachher in solche Molecularbewegungen, die wir Wärme nennen, umsetzen,

so dass im Ganzen mehr Arbeit in Wärme verwandelt wird, als der negativen Disgregationsänderung entspricht. Bei manchen Vorgängen, besonders bei der Reibung, kann die Verwandlung von Arbeit in Wärme auch ganz ohne gleichzeitige negative Verwandlung geschehen.

Wie die dritte Verwandlungsart, nämlich die Disgregationsänderung, sich in dieser Beziehung verhält, ist im Vorigen schon mit ausgedrückt. Die positive Disgregationsänderung kann wohl grösser, aber nicht kleiner sein, als die mit ihr verbundene Verwandlung von Wärme in Arbeit, und die negative Disgregationsänderung kann wohl kleiner aber nicht grösser sein, als die Verwandlung von Arbeit in Wärme.

Was endlich die zweite Verwandlungsart, den Wärmeübergang zwischen Körpern von verschiedenen Temperaturen betrifft, so habe ich geglaubt, es als einen Grundsatz hinstellen zu können, welcher nach allem, was wir von der Wärme wissen, als selbstverständlich zu betrachten ist, dass der als negative Verwandlung geltende Uebergang von niederer zu höherer Temperatur nicht von selbst, d. h. ohne gleichzeitig stattfindende positive Verwandlung, geschehen kann. Dagegen kann der umgekehrte Wärmeübergang von höherer zu niederer Temperatur sehr gut ohne gleichzeitige negative Verwandlung geschehen.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände wollen wir nun die Entwicklung, durch welche wir in §. 5 zur Gleichung (II.) gelangt sind, noch einmal betrachten. In der in demselben Paragraphen vorkommenden Gleichung (2) ist ausgedrückt, wie sich eine unendlich kleine Disgregationsänderung zu der dabei von der Wärme gethanen Arbeit verhalten muss, unter der Bedingung, dass die Aenderung in umkehrbarer Weise geschieht. Wenn diese letztere Bedingung nicht erfüllt zu sein braucht, so kann die Disgregationsänderung für den Fall, dass sie positiv ist, grösser sein, als der aus der Arbeit berechnete Werth, und für den Fall, dass sie negativ ist, kann sie, absolut genommen, kleiner sein, als jener Werth, was algebraisch auch wieder als grösser zu bezeichnen ist. Wir müssen also statt der Gleichung (2) schreiben:

$$(2 a) \quad dZ \geq \frac{AdL}{T}.$$

Dieses haben wir auf die Gleichung (1) anzuwenden, wodurch wir statt der Gleichung (5) erhalten:

$$(5a) \quad \frac{dQ + dH}{T} + dZ \geq 0.$$

Es fragt sich nun noch, welchen Einfluss es auf die Formeln hat, wenn innerhalb des betrachteten Körpers directe Wärmeübergänge zwischen Theilen von verschiedenen Temperaturen stattfinden.

Für den Fall, dass der Körper nicht durchweg gleiche Temperatur hat, muss man den in (5a) vorkommenden Differentialausdruck nicht auf den ganzen Körper, sondern nur auf einen Theil, dessen Temperatur als gleich zu betrachten ist, beziehen, wobei man, wenn die Temperatur sich im Körper stetig ändert, die Anzahl der Theile sogar als unendlich gross annehmen muss. Bei der Integration kann man die für die einzelnen Theile geltenden Ausdrücke wieder zu einem für den ganzen Körper geltenden Ausdrücke vereinigen, indem man das Integral nicht bloss auf die Veränderungen eines Theiles, sondern auf die Veränderungen aller Theile ausdehnt. Bei der Bildung dieses Integrales ist nun der zwischen den Theilen stattfindende Wärmeübergang zu berücksichtigen.

Dabei ist zu bemerken, dass dQ ein Element derjenigen Wärme ist, welche der betrachtete Körper an einen fremden Körper, welcher uns nur als Wärmereservoir dient, abgibt, oder von ihm aufnimmt, und dass dieses Element demnach hier, wo es sich um die Wärme handelt, welche zwischen den Theilen des Körpers selbst übergeht, nicht in Betracht kommt. Dieser Wärmeübergang drückt sich mathematisch dadurch aus, dass die Wärmemenge H in dem einen Theile abnimmt, und im anderen um ebensoviel zunimmt, und wir haben also in dem Differentialausdrucke (5a)

unser Augenmerk nur auf das Glied $\frac{dH}{T}$ zu richten. Denken wir uns nun, dass die unendlich kleine Wärmemenge dH einen Theil des Körpers mit der Temperatur T_1 verlasse, und in einen anderen mit der Temperatur T_2 übergehe, so entstehen daraus die folgenden beiden in dem Integrale enthaltenen unendlich kleinen Glieder:

$$-\frac{dH}{T_1} \text{ und } +\frac{dH}{T_2},$$

und weil $T_1 > T_2$ sein muss, so folgt, dass das positive Glied jedenfalls grösser ist, als das negative, und dass somit die alge-

braische Summe beider Glieder positiv ist. Dasselbe gilt von jedem anderen übergehenden Wärmeelemente ebenfalls, und die Veränderung, welche das Integral des ganzen in (5a) vorkommenden Differentialausdruckes durch diese Wärmeübergänge erleidet, kann daher nur darin bestehen, dass zu dem Werthe, welchen man ohne dieselben erhalten würde, noch eine positive Grösse hinzukommt. Da nun, wie aus (5a) hervorgeht, schon jener erstere Werth, welchen man ohne Berücksichtigung der directen Wärmeübergänge erhalten würde, nicht kleiner als Null sein kann, so kann dieses bei dem um eine positive Grösse vermehrten Werthe um so weniger der Fall sein.

Wir können also unter Berücksichtigung aller bei nicht umkehrbaren Veränderungen vorkommenden Umstände statt der Gleichung (II.) allgemein schreiben:

$$(IIa.) \quad \int \frac{dQ + dH}{T} + \int dZ \geq 0.$$

Der Satz, welcher in §. 1 nur für Kreisprocesse ausgesprochen und durch die Beziehung (Ia.) dargestellt wurde, hat jetzt also eine allgemeinere Form gewonnen, und lässt sich folgendermaassen aussprechen:

Die algebraische Summe aller bei irgend einer Zustandsänderung vorkommenden Verwandlungen kann nur positiv oder als Gränzfall Null sein.

Ich habe in meiner früheren Abhandlung von zwei dem Vorzeichen nach entgegengesetzten Verwandlungen, welche sich in der algebraischen Summe gegenseitig aufheben, den Ausdruck gebraucht, dass sie sich *compensiren*. Hiernach kann man den vorigen Satz noch kürzer so aussprechen:

Uncompensirte Verwandlungen können nur positiv sein ¹⁾.

¹⁾ [Ich will hier über die Art, wie ich den positiven und negativen Sinn der Verwandlungen festgestellt habe, einiges sagen, weil ich an der Stelle, wo ich die Wahl der Vorzeichen zuerst getroffen habe (nämlich in Abhandlung IV., S. 140), den Grund, welcher mich zu dieser Wahl bestimmt hat, nicht anführen konnte, ohne vorzugreifen.]

Wenn man nur die Uebergänge von Wärme zwischen Körpern von verschiedenen Temperaturen im Auge hat, so könnte man vielleicht meinen, es wäre zweckmässiger gewesen, den Uebergang von Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper eine positive und den Uebergang aus einem wärmeren in einen kälteren Körper eine negative Verwandlung zu

§. 12. Schliesslich wollen wir noch das oben mehrfach in Anwendung gekommene Integral

$$\int \frac{dH}{T}$$

etwas näher betrachten. Wir wollen dieses Integral, wenn es von irgend einem gegebenen Anfangszustande bis zu dem gerade stattfindenden Zustande des Körpers genommen ist, den *Verwandlungswerth der von dem gegebenen Anfangszustande an gerechneten Körperwärme* nennen. Wenn nämlich auf irgend eine Weise Arbeit in Wärme oder Wärme in Arbeit verwandelt, und dadurch die im Körper vorhandene Wärmemenge geändert ist, so giebt die Zu- oder Abnahme jenes Integrals den Aequivalenzwerth der geschehenen Verwandlungen an. Wenn ferner innerhalb eines Körpers oder eines Systemes von Körpern Wärmeübergänge zwischen Theilen von verschiedenen Temperaturen stattfinden, so wird der Aequivalenzwerth dieser Wärmeübergänge ebenfalls durch die Zu- oder Abnahme jenes Integrals, wenn man dasselbe auf das ganze in Betracht kommende Körpersystem ausdehnt, dargestellt.

Um die angedeutete Integration wirklich ausführen zu können, müssen wir die Beziehung zwischen der Wärmemenge H und der Temperatur T kennen. Nennen wir die Masse eines Körpers m und seine wahre [Wärmecapacität] c , so ist, wenn er seine Temperatur durchweg um dT ändert, zu setzen:

$$(23) \quad dH = m c dT.$$

nennen. Da man es aber nicht bloss mit Wärmeübergängen, sondern auch mit zwei anderen damit zusammenhängenden Verwandlungsarten zu thun hat, so darf man bei der Wahl der Vorzeichen nicht von einem so beschränkten Gesichtspunkte ausgehen, dass man nur darauf bedacht ist, sich in Bezug auf die Wärmeübergänge der üblichen Anschauungsweise anzuschliessen, sondern man muss nach einem geeigneten Unterscheidungsmerkmal suchen, welches allen drei Verwandlungsarten gemein ist. Ein solches Unterscheidungsmerkmal bietet der hier im Texte ausgesprochene Satz dar. Alle drei Verwandlungen können im einen Sinne von selbst, d. h. ohne Compensation stattfinden, im entgegengesetzten Sinne aber nur mit Compensation. Es waltet also in der Natur eine allgemeine Tendenz zu Verwandlungen in einem bestimmten Sinne ob. Diese Tendenz habe ich als Norm genommen, und habe die Verwandlungen, welche gemäss dieser Tendenz geschehen, positiv, und die, welche der Tendenz entgegen geschehen, negativ genannt. 1864.]

Die wahre [Wärmecapacität] eines Körpers ist dem Obigen nach von der Anordnung seiner Bestandtheile unabhängig, und da es einen Zustand giebt, nämlich den vollkommenen Gaszustand, für welchen es theils aus den vorhandenen experimentellen Daten, theils aus theoretischen Gründen als unzweifelhaft zu betrachten ist, dass die wahre [Wärmecapacität] von der Temperatur unabhängig ist, so kann man dasselbe auch für die anderen Aggregatzustände schliessen, und kann die wahre [Wärmecapacität] allgemein als *constant* ansehen. Daraus folgt, dass die im Körper vorhandene Wärme einfach seiner absoluten Temperatur proportional ist, indem man setzen kann:

$$(24) \quad H = mcT.$$

Für den Fall, dass der Körper nicht homogen ist, sondern aus Theilen von verschiedenem Stoffe besteht, die aber alle dieselbe Temperatur T haben, kann man die vorige Gleichung auch noch anwenden, wenn man darin für c den betreffenden Mittelwerth setzt. Wenn dagegen die Temperatur in verschiedenen Theilen verschieden ist, so muss man die vorige Gleichung zunächst auf die einzelnen Theile anwenden, und dann summiren. Nehmen wir der Allgemeinheit wegen an, dass die Temperatur sich stetig ändert, so dass man den Körper in unendlich viele Theile theilen muss, so lautet die Gleichung:

$$(25) \quad H = \int c T dm.$$

Wendet man diese Ausdrücke auf das obige Integral, welches den Verwandlungswerth der Körperwärme darstellt, an, und bezeichnet die Anfangstemperatur mit T_0 , so erhält man für den einfacheren Fall, wo die Temperatur durchweg gleich ist:

$$(26) \quad \int \frac{dH}{T} = mc \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = mc \log \frac{T}{T_0},$$

und als allgemeinen für alle Fälle passenden Ausdruck erhält man:

$$(27) \quad \int \frac{dH}{T} = \int c \log \frac{T}{T_0} \cdot dm.$$

Wenn ein Körper seine Disgregation ändert, ohne dass ihm von Aussen Wärme zugeführt oder entzogen wird, so wird durch den Wärmeverbrauch oder die Wärmeerzeugung, welche mit der Disgregationsänderung verbunden ist, die in ihm enthaltene Wär-

memenge geändert, was ein Sinken oder Steigen seiner Temperatur zur Folge hat, und man kann sich daher die Frage stellen, wie gross die Disgregationsänderung sein muss, um eine gewisse Temperaturänderung hervorzubringen, vorausgesetzt, dass alle Zustandsänderungen in umkehrbarer Weise stattfinden. Man hat in diesem Falle die Gleichung (II.) anzuwenden, und darin $dQ=0$ zu setzen, wodurch sie übergeht in:

$$(28) \quad \int \frac{dH}{T} + \int dZ = 0.$$

Sei der Einfachheit wegen angenommen, dass der ganze Körper seine Temperatur gleichmässig ändere, so dass T stets für alle Theile denselben Werth habe, dann kann man zur Bestimmung des ersten der beiden Integrale die Gleichung (26) anwenden, und erhält dadurch für die gesuchte Disgregationsänderung die Gleichung:

$$(29) \quad Z - Z_0 = mc \log \frac{T_0}{T} \text{)}.$$

Wollte man einen Körper bis zum absoluten Nullpuncte der Temperatur abkühlen, so würde die entsprechende Disgregationsänderung, wie die vorstehende Formel zeigt, in welcher man für diesen Fall $T=0$ setzen muss, unendlich gross werden. Hierin liegt ein principieller Beweis, dass man nie durch irgend welche Zustandsänderungen eines Körpers eine solche Kälte hervorbringen kann, um bis zum absoluten Nullpuncte zu gelangen.

¹⁾ [Will man jene vereinfachende Annahme, dass die Temperatur in allen Theilen des Körpers gleich sei und sich in gleicher Weise ändere, nicht machen, so hat man statt (29)

$$Z - Z_0 = \int c \log \frac{T_0}{T} \cdot dm$$

zu schreiben. 1864.]

ZUSÄTZE ZU ABHANDLUNG VI. (1864.)

Z u s a t z A. Seite 254.

Ueber einige Benennungen.

Es sind durch die mechanische Wärmetheorie einige neue Begriffe in die Wissenschaft eingeführt, welche bei den auf die Wärme bezüglichen Betrachtungen so häufig zur Sprache kommen, dass man wünschen muss, einfache und bezeichnende Namen für sie zu besitzen.

Die Wärme, welche man einem Körper mittheilen muss, wenn er irgend wie seinen Zustand ändert, habe ich in drei Theile getheilt, 1) die Vermehrung der im Körper wirklich vorhandenen Wärme, 2) die zu innerer Arbeit verbrauchte Wärme und 3) die zu äusserer Arbeit verbrauchte Wärme. Von diesen drei Wärmemengen lässt sich die dritte nur dann bestimmen, wenn man den ganzen Verlauf der Aenderungen, welche der Körper erlitten hat, kennt; zur Bestimmung der beiden ersten dagegen ist es nicht nöthig, den Verlauf der Aenderungen zu kennen, sondern es genügt, wenn der Anfangs- und Endzustand des Körpers bekannt ist. Wenn man daher den Anfangszustand, von dem ausgehend der Körper nach einander in beliebige andere Zustände gelangt, als gegeben voraussetzt, so kann man die beiden unter 1) und 2) genannten Wärmemengen als zwei Grössen betrachten, die durch den augenblicklich stattfindenden Zustand des Körpers vollkommen bestimmt sind. Dasselbe gilt natürlich auch von der aus diesen beiden Wärmemengen gebildeten Summe, welche ich mit U bezeichnet habe, und welche dadurch, dass sie in der ersten Hauptgleichung der mechanischen Wär-

metheorie (Gleichung (II. a) in Abhandlung I. S. 32 und Gleichung (I.) in Abhandlung IV. S. 130) vorkommt, von grosser Wichtigkeit ist.

Da die Definition, welche ich von dieser Grösse gegeben habe, dass sie die *Summe der hinzugekommenen wirklich vorhandenen und der zu innerer Arbeit verbrauchten Wärme* sei, zu lang ist, um im gewöhnlichen Gebrauche als Name der Grösse dienen zu können, so sind von verschiedenen Seiten Vorschläge zu bequemeren Namen gemacht. Wie schon in der Anmerkung S. 254 erwähnt wurde, hat Thomson zu diesem Zwecke den Ausdruck *the mechanical energy of a body in a given state*, und Kirchhoff das Wort *Wirkungsfunktion* benutzt. Ferner hat Zeuner in seiner Schrift „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie“ dieselbe Grösse *U* die *innere Wärme des Körpers* genannt.

Der letzte Name scheint mir der Bedeutung der Grösse *U* nicht ganz zu entsprechen, da nur ein Theil dieser Grösse wirklich im Körper vorhandene Wärme, d. h. lebendige Kraft seiner Molecularbewegungen darstellt, während der übrige Theil sich auf Wärme bezieht, welche zu innerer Arbeit verbraucht ist, und folglich nicht mehr als Wärme existirt. Ich glaube nun zwar nicht, dass Zeuner die Absicht gehabt hat, mit jenem Namen auszudrücken, dass die ganze durch *U* dargestellte Wärmemenge wirklich als Wärme in dem Körper vorhanden sei; indessen könnte der Name doch leicht in diesem Sinne verstanden werden.

Von den beiden anderen oben erwähnten Ausdrücken scheint mir besonders das von Thomson gebrauchte Wort *Energie* sehr passend zu sein, und es wird auch noch dadurch empfohlen, dass es dem von Rankine gemachten Vorschlage, die Wärme, und alles, was die Wärme ersetzen kann, unter dem gemeinsamen Namen *Energie* zusammenzufassen, entspricht. Ich kann mich daher der Ausdrucksweise, die Grösse *U* die *Energie des Körpers* zu nennen, anschliessen.

Hierbei ist aber noch eine Bemerkung zu machen. Man kann nicht die ganze *Energie* eines Körpers messen, sondern nur den *Energiezuwachs*, welcher stattgefunden hat, während der Körper aus irgend einem Anfangszustande in seinen gegenwärtigen Zustand übergegangen ist. Setzen wir den Anfangszustand als gegeben voraus, so ist für jeden Zustand des Körpers der *Energiezuwachs* eine vollkommen bestimmte Grösse. Es fragt sich nun, ob man unter *Energie des Körpers* nur diesen von dem gegebenen Anfangszustande an gerechneten *Energiezuwachs* verstehen, oder die *Energie*, welche der Körper schon im Anfangszustande besessen hat, auch mit einrechnen will. Im letzteren Falle, wo es sich um die *ganze* *Energie* des Körpers handelt, muss man zu dem *Energiezuwachs* noch eine auf den Anfangszustand bezügliche unbekanntete Constante hinzuaddirt denken. Es ist aber natürlich

nicht immer nöthig, diese Constante ausdrücklich zu erwähnen, sondern man kann sie stillschweigend als mit einbegriffen voraussetzen.

Da die Grösse U aus zwei ihrer Bedeutung nach verschiedenen Theilen besteht, welche oft auch einzeln zu betrachten sind, so ist es noch nicht genügend, für U einen passenden Namen zu besitzen, sondern man muss auch die beiden Theile auf bequeme Weise benennen können.

Der erste Theil bietet gar keine Schwierigkeit dar, indem man die im Körper wirklich vorhandene Wärme einfach *die Wärme des Körpers* oder *den Wärmeinhalt des Körpers* nennen kann.

Bei der Benennung des zweiten Theiles aber verursacht ein Umstand, welcher auch sonst in der mechanischen Wärmetheorie lästig ist, eine Unbequemlichkeit, nämlich der, dass die Wärme und die Arbeit nach verschiedenen Maassen gemessen werden, indem bei der Messung der Wärme als Einheit die Wärmemenge gilt, welche nöthig ist, um eine Gewichtseinheit Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen, und bei der Messung der Arbeit als Einheit die Arbeitsgrösse genommen wird, welche durch das Product aus der Gewichtseinheit in die Längeneinheit dargestellt wird, also bei der Anwendung von französischen Maassen ein Kilogrammeter.

Nachdem nun in der mechanischen Wärmetheorie der Satz angenommen ist, dass sich Wärme in Arbeit und Arbeit in Wärme verwandeln lassen, dass also eine dieser beiden die andere ersetzen kann, kommt man oft in den Fall eine Grösse zu bilden, in welcher Wärme und Arbeit als Summanden enthalten sind. Da nun aber Wärme und Arbeit nach verschiedenen Einheiten gemessen werden, so kann man in einem solchen Falle nicht einfach sagen, die Grösse sei *die Summe der Wärme und der Arbeit*, sondern man muss entweder sagen: *die Summe der Wärme und des Wärmeäquivalentes der Arbeit*, oder: *die Summe der Arbeit und des Arbeitäquivalentes der Wärme*.

Um dieser Unbequemlichkeit zu entgehen, hat Rankine in seinen Abhandlungen das Wärmemaass dahin geändert, dass er als Wärmeinheit die Wärmemenge angenommen hat, welche einer Arbeitseinheit äquivalent ist. Indessen, wenn auch vom theoretischen Gesichtspuncte aus dieses Wärmemaass als ein durchaus rationelles zugestanden werden muss, so würden doch der allgemeinen Einführung desselben grosse Schwierigkeiten entgegenstehen. Einerseits ist es immer schwer, ein einmal gebräuchliches Maass zu beseitigen, und andererseits kommt für diesen Fall noch der besondere Umstand hinzu, dass die bisherige Wärmeinheit eine Grösse ist, welche mit den gewöhnlichen calorimetrischen Methoden, die meistens auf Erwärmung von Wasser beruhen, innig zusammenhängt, so dass dabei immer nur geringe, auf sehr zuverlässige Messungen gestützte Reductionen nöthig sind, während die von Ran-

kine angenommene Wärmeeinheit ausserdem, dass sie dieselben Reductionen verlangt, noch das mechanische Aequivalent der Wärme als bekannt voraussetzt, eine Voranssetzung, die nur näherungsweise erfüllt ist. Wenn hiernach nicht zu erwarten ist, dass das mechanische Maass für die Wärme allgemein eingeführt wird, so müsste man, wenn in den Gleichungen die Wärme vorkommt, immer erst dabei sagen, ob die Wärme nach gewöhnlichem Wärmemaasse oder nach mechanischem Maasse gemessen sein soll, und die oben erwähnte Unbequemlichkeit würde also durch das Verfahren von Rankine nicht gehoben sein.

Ich will mir daher erlauben, zu diesem Zwecke einen anderen Vorschlag zu machen. Wärme und Arbeit mögen auch ferner jede nach der Maasseinheit gemessen werden, welche für sie die bequemste ist, also die Wärme nach Wärmemaasse und die Arbeit nach mechanischem Maasse. Aber neben der nach mechanischem Maasse gemessenen Arbeit sei noch eine andere Grösse eingeführt, welche *die nach Wärmemaasse gemessene Arbeit* bedeute, d. h. *denjenigen numerischen Werth der Arbeit, welchen man erhält, wenn man die Arbeitsgrösse, welche einer Wärmeeinheit äquivalent ist, als Einheit der Arbeit annimmt.* Für diese nur in einer anderen Maasseinheit ausgedrückte Arbeit werde ein besonderer Name angewandt. Im Deutschen schlage ich für diese Grösse den Namen *Werk* vor.

Das Wort *Werk* entspricht dem englischen *work*, und es wäre vielleicht zu jener Zeit, als das Wort *Arbeit* in die Mechanik eingeführt wurde, passender gewesen, statt dessen das Wort *Werk* zu wählen. Da nun aber einmal das Wort *Arbeit* gebräuchlich ist, so kann man sich den Umstand, dass noch ein zweites Wort in der Sprache vorhanden ist, welches im Wesentlichen dasselbe bedeutet, zu Nutze machen, um beide Worte in dem Sinne anzuwenden, dass sie denselben Begriff, aber unter Zugrundelegung verschiedener Einheiten ausdrücken. Sollte es später einmal allgemein eingeführt werden, für die Wärme das von Rankine vorgeschlagene mechanische Maass anzuwenden, so würden *Arbeit* und *Werk* identisch werden.

Mit Hülfe dieses Namens *Werk* lassen sich die in der mechanischen Wärmetheorie zu betrachtenden Vorgänge sehr bequem aussprechen. Wärme und Werk sind hiernach zwei Grössen, welche sich in der Weise in einander verwandeln und sich gegenseitig ersetzen können, dass die betreffenden Mengen einfach durch gleiche Zahlenwerthe dargestellt werden. Man kann also auch Wärme und Werk ohne Weiteres zu einander addiren, oder von einander subtrahiren.

Betrachten wir nun die bei irgend einer Zustandsänderung eines Körpers gethane Arbeit, so ist dieselbe, wenn sie nach Wärmemaasse gemessen wird, *das gethane Werk* zu nennen, und wir unterscheiden auch hier wieder *das innere Werk* und *das äussere Werk*. Das letztere

ist, gemäss dem in den Abhandlungen mehrfach Gesagten, von dem ganzen Verlaufe der Aenderungen abhängig, das erstere dagegen ist schon vollkommen bestimmt, wenn nur der Anfangs- und Endzustand des Körpers bekannt ist. Wenn also der Anfangszustand als gegeben vorausgesetzt wird, so kann man das innere Werk als eine Grösse betrachten, die nur vom augenblicklich stattfindenden Zustande des Körpers abhängt.

Man kann nun, ähnlich dem Ausdrucke *Wärmeinhalt des Körpers*, auch den Ausdruck *Werkinhalt des Körpers* bilden. In Bezug auf diesen letzteren Begriff ist aber dieselbe Bemerkung zu machen, wie die, welche oben in Bezug auf die Energie gemacht wurde. Man kann unter Werkinhalt entweder den von einem gegebenen Anfangszustande an gerechneten inneren Werkzuwachs, oder auch den *ganzen* Werkinhalt verstehen wollen. Im letzteren Falle braucht man nur zu dem Werkzuwachs noch eine auf den Anfangszustand bezügliche unbekannt Constante hinzuaddirt zu denken, was aber so selbstverständlich ist, dass man in solchen Fällen gewöhnlich die Constante stillschweigend als mit einbegriffen voraussetzen kann.

Dieselbe Bemerkung gilt übrigens auch vom Wärmeinhalt. Auch unter diesem kann man entweder den von einem willkürlich gewählten Anfangszustande an gerechneten Wärmezuwachs oder den *ganzen* Wärmeinhalt verstehen, in welchem letzteren Falle zum Wärmezuwachs noch eine auf den Anfangszustand bezügliche Constante hinzuzuaddiren ist. Nur darin besteht ein Unterschied, dass beim Werkinhalte die hinzuzufügende Constante ganz unbekannt ist, beim Wärmeinhalt dagegen dadurch, dass man mit einer gewissen Annäherung den absoluten Nullpunkt der Temperatur kennt, die Constante wenigstens angenähert bestimmt werden kann.

Bilden wir nun die Summe von Wärmeinhalt und Werkinhalt, so ist diese Summe unsere Grösse U oder die *Energie* des Körpers. Wir können daher statt des Wortes *Energie* auch den freilich etwas längeren Ausdruck *Wärme- und Werkinhalt* gebrauchen.

An die Einführung des Wortes *Werk* kann sich noch eine andere, wie es mir scheint, zweckmässige Benennung anschliessen. Man hat bisher die Wärme, welche beim Schmelzen und beim Verdampfen verschwindet, *latente Wärme* genannt. Dieser Name stammt aus der Zeit, wo man der Ansicht war, die Wärme, welche beim Schmelzen oder Verdampfen für unsere Wahrnehmung verschwunden ist, sei dessenungeachtet noch im Körper vorhanden, aber in einem eigenthümlichen Zustande, in welchem sie für uns verborgen sei. Diese Ansicht ist nach der mechanischen Wärmetheorie nicht mehr zulässig. Alle wirklich vorhandene Wärme ist auch wahrnehmbar; die Wärme dagegen, welche beim Schmelzen oder Verdampfen verschwunden ist, ist zu Werk ver-

braucht, und existirt daher gar nicht mehr als Wärme. Ich schlage daher vor, statt *latente Wärme* zu sagen: *Werkwärme*.

Um die beiden einzelnen Theile der latenten Wärme, welche ich die zu innerer und die zu äusserer Arbeit verbrauchte Wärme genannt habe, dem Vorigen entsprechend zu bezeichnen, kann man sagen: *die innere* und *die äussere Werkwärme*. Ferner ist zu bemerken, dass auch von derjenigen Wärme, welche man einem Körper mittheilen muss, wenn man ihn ohne Aenderung seines Aggregatzustandes erwärmt, und welche man früher gewöhnlich ganz als *freie Wärme* betrachtete, ein grosser Theil in dieselbe Kategorie fällt, wie die, welche man früher *latente Wärme* nannte, und für welche ich den Namen *Werkwärme* vorschlage. Mit der Erwärmung eines Körpers ist nämlich der Regel nach auch eine Aenderung in der Anordnung seiner Molecüle verbunden, welche Aenderung gewöhnlich eine äusserlich wahrnehmbare Volumenveränderung des Körpers zur Folge hat, aber auch selbst in solchen Fällen, wo der Körper sein Volumen nicht ändert, stattfinden kann. Diese Anordnungsänderung erfordert ein gewisses Werk, welches theils inneres, theils äusseres sein kann, und zu diesem Werke wiederum wird Wärme verbraucht. Die dem Körper zugeführte Wärme dient also nur zum Theile zur Vermehrung der in ihm wirklich vorhandenen Wärme, und der übrige Theil dient als *Werkwärme*.

Durch den vorgeschlagenen Namen *Werkwärme* ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass man in den Fällen, in welchen die *Werkwärme* besonders häufig zur Sprache kommt, nämlich bei der Verdampfung und beim Schmelzen, nach Belieben, sofern es der Bequemlichkeit wegen zweckmässig erscheint, eine Zusammenziehung in dem Ausdrucke machen kann, und z. B. statt *Werkwärme der Verdampfung*, so wie ich es in meinen Abhandlungen gethan habe, kurz *Verdampfungswärme*, und statt *Werkwärme des Schmelzens* kurz *Schmelzwärme* sagen kann.

In Bezug auf den Namen, welcher für die nach Wärmemaasse gemessene Arbeit anzuwenden ist, glaube ich noch einen im Vorigen nicht erwähnten Punkt berühren zu müssen.

Für einen wissenschaftlichen Begriff, welcher in verschiedenen Sprachen benannt werden muss, ist es immer vortheilhaft, einen *terminus technicus* zu besitzen, welcher allen Sprachen gemein ist, und welcher daher am zweckmässigsten aus einer der alten Sprachen entnommen wird. Das Wort *Energie* erfüllt diese Bedingung, indem es aus dem Griechischen in alle neueren Sprachen übergegangen ist. Um nun auch für die im Vorigen besprochene Grösse ein solches Wort zu haben, erlaube ich mir, den Vorschlag zu machen, *die nach Wärmemaasse gemessene Arbeit Ergon* (ἔργον) zu nennen.

Dieses Wort *Ergon* schliesst sich bequem und consequent an das Wort *Energie* an, indem es ganz dem Wortlaute entspricht, wenn ge-

sagt wird, der in einem Körper vorhandene Inhalt an Ergon und an dem, was als Ersatz des Ergon dienen kann, sei seine Energie. Ueberhaupt scheint mir das Wort *Ergon* sowohl seinem Sinne nach, als auch seiner Kürze wegen, und endlich auch dadurch, dass es bisher in der Wissenschaft noch keine Anwendung gefunden hat, und daher zu keinen Zweideutigkeiten Veranlassung geben kann, für den genannten Zweck sehr geeignet zu sein.

Sollte mein Vorschlag Anklang finden, und das Wort *Ergon* zur Bezeichnung der nach Wärmemaasse gemessenen Arbeit in andere Sprachen eingeführt werden, so brauchte man deshalb im Deutschen den von mir für dieselbe Grösse vorgeschlagenen Namen *Werk* nicht aufzugeben, denn *Werk* und ἔργον sind ja nur verschiedene Formen desselben Wortes, so dass man sehr gut beide *promiscue* gebrauchen kann.

Z u s a t z B. Seite 268.

Ueber die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen.

Es ist in der vorstehenden Abhandlung gesagt, dass man, um die *wahre Wärmecapacität* eines Stoffes zu erhalten, ihn als stark überhitzten Dampf anwenden müsste, und zwar in einem solchen Zustande der Ausdehnung, wo der Dampf schon ohne merklichen Fehler als ein vollkommenes Gas zu betrachten ist, und dann seine specifische Wärme bei constantem Volumen bestimmen müsste. Nun ist dieses freilich in der Wirklichkeit nicht ganz streng ausführbar, da selbst die permanenten Gase, welche doch am weitesten von ihren Condensationspunkten entfernt sind, noch nicht genau den Gesetzen eines vollkommenen Gases folgen, und daher für die condensirbaren Gase, und noch mehr für die Stoffe, welche unter dem atmosphärischen Drucke bei den gewöhnlichen Temperaturen flüssig oder fest sind, und erst bei höheren Temperaturen gasförmig werden, als sicher anzunehmen ist, dass sie bei den Temperaturen, bei welchen man sie untersuchen kann, noch beträchtlich von jenen Gesetzen abweichen. Dazu kommt noch, dass bei chemisch zusam-

mengesetzten Stoffen, besonders bei denjenigen von complicirter und wenig beständiger Zusammensetzung, die Erwärmung und Abkühlung mit theilweisen chemischen Veränderungen verbunden sein kann. Solche Veränderungen würden, selbst wenn sie in so geringem Maasse stattfänden, dass sie sich schwer controliren liessen, doch bewirken können, dass die Wärmemenge, welche das Gas bei der Erwärmung oder Abkühlung bei constantem Volumen aufnimmt oder abgibt, von der wahren Wärmecapacität sehr verschieden wäre.

Trotz dieser nicht ganz zu vermeidenden Unvollkommenheiten ist die auf den gasförmigen Zustand eines Körpers bezügliche specifische Wärme bei constantem Volumen immerhin unter den verschiedenen specifischen Wärmen des Stoffes diejenige, welche am meisten geeignet ist, als angenähertes Maass der wahren Wärmecapacität zu dienen, und sie ist somit eine in theoretischer Beziehung interessante Grösse.

Da nun Regnault in neuerer Zeit für eine bedeutende Anzahl von Gasen und Dämpfen die specifischen Wärmen bei constantem Drucke experimentell bestimmt hat, so lag es nahe, aus diesen Zahlen nach den Principien der mechanischen Wärmetheorie die specifischen Wärmen bei constantem Volumen zu berechnen, und ich habe daher sofort nach der ersten Veröffentlichung der Regnault'schen Beobachtungsergebnisse eine solche Rechnung ausgeführt, und deren Ergebnisse zu meinem Gebrauche in einer Tabelle zusammengestellt. Dabei ist nun zwar wieder zu bemerken, dass die angewandte Rechnungsweise nur für ein *vollkommenes* Gas streng richtig ist; indessen liefert sie für die anderen Gase wenigstens angenäherte Resultate. Auch ist der Umstand in Betracht zu ziehen, dass die Beobachtung der specifischen Wärme eines Gases bei constantem Drucke um so schwieriger und demgemäss die betreffende Beobachtungszahl um so weniger zuverlässig ist, je weniger permanent das Gas ist, und je mehr es daher in seinem Verhalten von den Gesetzen eines vollkommenen Gases abweicht; und man kann daher, da man von der Rechnung keine grössere Genauigkeit zu verlangen braucht, als die Beobachtungszahlen möglicher Weise besitzen, die angewandte Rechnungsweise als für den Zweck vollkommen genügend betrachten.

Ich habe es bei der Berechnung meiner Tabelle auch für zweckmässig gehalten, in einer der beiden Zahlenreihen, welche Regnault für die specifischen Wärmen bei constantem Drucke gegeben hat, eine kleine Aenderung vorzunehmen, indem ich die Einheit, auf welche die Zahlen sich beziehen, etwas anders gewählt habe, als Regnault; und in entsprechender Weise, wie bei dieser Zahlenreihe, habe ich auch in einer der beiden auf die specifischen Wärmen bei constantem Volumen bezüglichen Zahlenreihen die Einheit gewählt.

Regnault giebt nämlich die specifischen Wärmen der Gase in zwei verschiedenen Weisen an. Erstens vergleicht er die Gase dem

Gewichte nach, indem er für jedes Gas die Wärmemenge angiebt, welche eine Gewichtseinheit desselben zur Erwärmung um einen Grad bedarf, ausgedrückt in der gewöhnlichen Wärmeeinheit, nämlich in der Wärmemenge, welche eine Gewichtseinheit Wasser zur Erwärmung von 0° bis 1° bedarf. Zweitens vergleicht er die Gase dem *Volumen* nach. Bei diesen Zahlen dient als Einheit der Wärmemenge wieder die gewöhnliche Wärmeeinheit, während das Volumen, auf welches die Zahlen sich beziehen, dasjenige ist, welches eine Gewichtseinheit atmosphärischer Luft einnimmt, wenn sie sich bei derselben Temperatur und unter demselben Drucke befindet, wie das betrachtete Gas.

Durch diese Wahl der Einheiten hat die zweite Zahlenreihe offenbar eine ziemlich complicirte Bedeutung erhalten, wodurch ihre Anwendung erschwert wird. Wenn man die Gase dem Volumen nach mit der atmosphärischen Luft vergleicht, so thut man gut, auch die Einheit der Wärmemenge in entsprechender Weise zu wählen, nämlich so, dass man die Wärmemenge, welche ein gewisses Volumen eines Gases zur Erwärmung um einen Grad bedarf, mit derjenigen Wärmemenge vergleicht, welche ein gleiches Volumen atmosphärischer Luft von derselben Temperatur und unter demselben Drucke zu der gleichen Erwärmung bedarf. Diese Art, die specifische Wärme der Gase auszudrücken war früher allgemein üblich, und ich habe es daher für zweckmässig gehalten, aus den Zahlen, welche Regnault unter der Rubrik „*en volume*“ angeführt hat, noch eine Zahlenreihe zu berechnen, welche sich auf die zuletzt genannte Einheit der Wärmemenge bezieht, was sehr leicht dadurch geschehen konnte, dass ich jene Zahlen durch die in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückte specifische Wärme einer Gewichtseinheit atmosphärischer Luft dividirte.

In ähnlicher Weise habe ich auch die von mir berechnete specifische Wärme bei constantem Volumen in den beiden Weisen ausgedrückt, dass das eine Mal die Gase dem Gewichte nach mit Wasser verglichen sind, (indem die gewöhnliche Wärmeeinheit sich auf eine Gewichtseinheit Wasser bezieht), und das andere Mal die Gase dem Volumen nach mit atmosphärischer Luft verglichen sind.

Die Tabelle, welche ich mir auf diese Weise berechnet hatte, habe ich in einem im Jahre 1861 in den *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Bd. CXVIII, S. 106 veröffentlichten Aufsätze, welcher durch einen kurz vorher erschienenen Aufsatz von Buff veranlasst war, abdrucken lassen, wobei ich die Art ihrer Berechnung näher erläutere habe; und ich glaube, dass die grosse Wichtigkeit, welche die ausgezeichneten Untersuchungen von Regnault für die Physik haben, es rechtfertigt, wenn ich auch hier auf diesen Gegenstand eingehe, und die erwähnte Tabelle mittheile. Dazu habe ich aber die Tabelle noch einmal umrechnen müssen. Regnault hat nämlich die Resultate seiner Untersuchun-

gen über die specifische Wärme der Gase im Jahre 1853 vorläufig in den *Comptes rendus t. XXXVI*, p. 676 veröffentlicht, und im Jahre 1862 sind die Untersuchungen im zweiten Bande seiner „*Relation des expériences*“, welcher zugleich den XXVI. Band der Memoiren der Pariser Academie bildet, vollständig erschienen. Die in diesem Bande enthaltenen Zahlen sind nun aber nicht ganz dieselben, wie die zuerst in den *Comptes rendus* mitgetheilten, sondern sind durch nachträglich angebrachte Correctionen etwas verändert. Da nun meine früher abgedruckte Tabelle nach den zuerst von Regnault veröffentlichten Zahlen berechnet war, so habe ich jetzt die Rechnung noch einmal nach den verbesserten Zahlen ausgeführt.

Um die Berechnung der Tabellen zu erläutern, wird es nicht un Zweckmässig sein, zuerst die für vollkommene Gase geltenden Hauptgleichungen kurz zusammenzustellen.

Die erste characteristiche Gleichung der vollkommenen Gase, nämlich die, welche das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz ausdrückt, ist in Abhandlung I. Seite 24 als Gleichung (I.) gegeben. Führen wir darin statt der vom Gefrierpuncte an gezählten Temperatur t die absolute Temperatur T ein, und bezeichnen den Druck und das auf eine Gewichtseinheit bezügliche Volumen, wie dort, mit p und v , so lautet die Gleichung:

$$(A) \quad pv = RT,$$

worin R eine für jedes Gas besonders zu bestimmende Constante ist.

Die andere hier in Betracht kommende Gleichung ist diejenige, welche den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie für vollkommene Gase ausdrückt. Sie ist in Abhandlung I. S. 43 als Gleichung (II b.) gegeben, und lautet, wenn wir wieder statt der vom Gefrierpuncte an gezählten Temperatur die absolute Temperatur einführen:

$$(B) \quad dQ = cdT + AR \frac{T}{v} dv,$$

worin A das calorische Aequivalent der Arbeit ist, und c , wie man sofort aus der Gleichung ersieht, die *specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen* bedeutet, welche gegenwärtig, nachdem die in jener Abhandlung gezogenen Schlüsse durch die Versuche von Regnault bestätigt sind, unbedenklich als eine Constante betrachtet werden kann.

Es ist schon in Abhandlung I. gesagt, dass man, da durch die Gleichung (A) eine Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur gegeben ist, nach Belieben irgend zwei dieser Grössen als unabhängige Veränderliche wählen, und die dritte als Function derselben betrachten kann. Jene beiden ausgewählten Grössen bestimmen dann den Zustand des Gases, und durch ihre Veränderungen lassen sich die Veränderungen, welche das Gas erleidet, und demgemäss auch die Wärme-

menge, welche das Gas dabei aufnehmen muss, ausdrücken; sofern nämlich, wie es in den Gleichungen der Abhandlung I. immer geschehen ist, vorausgesetzt wird, dass die Veränderungen des Gases in umkehrbarer Weise stattfinden. In der Differentialgleichung (B) sind Temperatur und Volumen als die beiden unabhängigen Veränderlichen gewählt; man kann aber aus dieser Differentialgleichung mit Hilfe der Gleichung (A) sofort auch die beiden anderen entsprechenden Differentialgleichungen ableiten, welche an der rechten Seite statt der Temperatur und des Volumens entweder die Temperatur und den Druck, oder den Druck und das Volumen enthalten.

Nach Einführung von T und p als Veränderliche lautet die Gleichung:

$$(B_1) \quad dQ = (c + AR) dT - AR \frac{T}{p} dp,$$

und nach Einführung von p und v als Veränderliche lautet sie:

$$(B_2) \quad dQ = \frac{c}{R} v dp + \frac{c + AR}{R} p dv.$$

Aus Gleichung (B₁) ersieht man, dass die Summe $c + AR$ die *specifische Wärme des Gases bei constantem Drucke* ist. Wenn man diese mit c' bezeichnet, und dem entsprechend statt AR die Differenz $c' - c$ setzt, so gehen die drei vorigen Gleichungen über in:

$$(B') \quad dQ = cdT + (c' - c) \frac{T}{v} dv$$

$$(B'_1) \quad dQ = c'dT - (c' - c) \frac{T}{p} dp$$

$$(B'_2) \quad dQ = \frac{c}{R} v dp + \frac{c'}{R} p dv.$$

Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass ich in meinen Abhandlungen für die beiden specifischen Wärmen eine andere Bezeichnung angewandt habe, als sie früher üblich war. Man pflegte nämlich früher die specifische Wärme des Gases bei constantem Drucke mit c und die specifische Wärme bei constantem Volumen mit c' zu bezeichnen. Da nun aber, vom Standpunkte der mechanischen Wärmetheorie aus betrachtet, die specifische Wärme bei constantem Volumen sich als die einfachere Grösse herausstellt, indem bei einem vollkommenen Gase die specifische Wärme bei constantem Volumen die wahre Wärmecapacität ist, während die specifische Wärme bei constantem Drucke die Summe aus der wahren Wärmecapacität und aus der zur Ausdehnungsarbeit verbrauchten Wärme, also eine aus zwei wesentlich verschiedenen Theilen zusammengesetzte Grösse ist, so schien es mir zweckmässig, für

die einfachere Grösse auch das einfachere Zeichen zu wählen, und ich habe daher die spezifische Wärme bei constantem Volumen mit c und die spezifische Wärme bei constantem Drucke mit c' bezeichnet.

Jede der drei Differentialgleichungen (B), (B₁) und (B₂) kann dazu dienen, die auf die Zustandsänderungen eines Gases bezüglichen Rechnungen auszuführen, und man kann jedesmal diejenige der drei verschiedenen Formen auswählen, welche für die gerade beabsichtigte Rechnung die bequemste ist. Alle drei Differentialgleichungen sind, solange die beiden an der rechten Seite stehenden Veränderlichen als von einander unabhängig betrachtet werden, *nicht integrabel*, und sie werden erst dann integrabel, wenn noch irgend eine weitere Beziehung zwischen den in ihnen vorkommenden Veränderlichen gegeben wird, mittelst deren die Differentialgleichungen zwischen drei Veränderlichen auf Differentialgleichungen zwischen zwei Veränderlichen zurückgeführt werden können, durch welche Beziehung dann die Art der Veränderungen, welche das Gas erleidet, in der Weise bestimmt wird, dass man den ganzen Verlauf der Veränderungen kennt.

Was nun speciell *die beiden spezifischen Wärmen* anbelangt, so ist die zwischen diesen stattfindende Relation aus dem Vorigen ohne Weiteres ersichtlich. Man hat nämlich folgende in Abhandlung I. unter (10a) angeführte Gleichung:

$$(a) \quad c' = c + AR.$$

Setzen wir in diese Gleichung für R nach Gleichung (A) den Bruch $\frac{pv}{T}$, und bringen zugleich die Grösse c allein auf die linke Seite, so erhalten wir:

$$(b) \quad c = c' - \frac{Ap}{T} v.$$

Denken wir uns nun diese Gleichung speciell für *atmosphärische Luft* gebildet und bezeichnen die auf atmosphärische Luft bezüglichen Werthe von c , c' und v mit c_1 , c'_1 und v_1 , so lautet die Gleichung:

$$c_1 = c'_1 - \frac{Ap}{T} v_1,$$

woraus folgt:

$$(c) \quad \frac{Ap}{T} = \frac{c'_1 - c_1}{v_1}.$$

Dieses in die Gleichung (b) eingesetzt, giebt:

$$(d) \quad c = c' - (c'_1 - c_1) \frac{v}{v_1}.$$

Der Bruch $\frac{v}{v_1}$ ist der reciproke Werth der Dichtigkeit des Gases, verglichen mit Luft von gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke. Wenn wir daher diese Dichtigkeit mit d bezeichnen, so kommt:

$$(e) \quad c = c' - \frac{c'_1 - c_1}{d}.$$

Hierin können wir noch die Differenz $c'_1 - c_1$ bestimmen. Das Verhältniss $\frac{c'_1}{c_1}$ lässt sich aus der beobachteten Schallgeschwindigkeit berechnen. Ich habe für dieses Verhältniss in meiner ersten Abhandlung den von Dulong angenommenen Werth 1,421 angewandt; indessen scheint der Werth 1,41 der Wirklichkeit näher zu kommen, wobei ich es aber für zweckmässig halte, vorläufig keine dritte Decimale hinzuzufügen, weil diese doch unsicher sein würde. Wir wollen diesen Werth hier anwenden, und somit setzen:

$$(f) \quad \frac{c'_1}{c_1} = 1,41,$$

woraus folgt:

$$c_1 = \frac{c'_1}{1,41}.$$

Setzen wir nun für c'_1 den von Regnault experimentell gefundenen Werth 0,2375 ¹⁾, so kommt:

$$(g) \quad c_1 = \frac{0,2375}{1,41} = 0,1684,$$

und hieraus ergibt sich weiter:

$$(h) \quad c'_1 - c_1 = 0,2375 - 0,1684 = 0,0691.$$

Durch Einsetzung dieses Zahlenwerthes in die Gleichung (e) erhält man:

$$c = c' - \frac{0,0691}{d}$$

oder:

$$(i) \quad c = \frac{c' \cdot d - 0,0691}{d}.$$

Was nun die auf die *Volumeneinheit* bezügliche spezifische Wärme bei constantem Volumen anbetrifft, so habe ich diese in meiner ersten

¹⁾ Die von Regnault im zweiten Bande seiner *Relation des expériences* S. 108 angeführten, auf verschiedene Temperaturgränzen bezüglichen Zahlen sind:

zwischen	- 30° und + 10°	0,23771
"	0° " + 100°	0,23741
"	0° " + 200°	0,23751.

Abhandlung (S. 45) mit γ bezeichnet. Man erhält sie, wenn man die auf die Gewichtseinheit bezügliche spezifische Wärme c durch das Volumen, welches eine Gewichtseinheit des Gases bei der betreffenden Temperatur und unter dem betreffenden Drucke einnimmt, dividirt. Man kann daher setzen:

$$(k) \quad \gamma = \frac{c}{v},$$

und entsprechend für atmosphärische Luft:

$$(l) \quad \gamma_1 = \frac{c_1}{v_1}.$$

Die Grösse, auf welche es uns ankommt, in welcher die Wärmemenge, welche das Gas zur Erwärmung bei constantem Volumen gebraucht, mit der Wärmemenge verglichen wird, welche ein gleiches Volumen atmosphärischer Luft unter denselben Umständen zur gleichen Erwärmung gebraucht, erhalten wir, wenn wir aus jenen beiden Grössen den Bruch

$\frac{\gamma}{\gamma_1}$ bilden, also:

$$(m) \quad \frac{\gamma}{\gamma_1} = \frac{c}{c_1} \cdot \frac{v_1}{v},$$

oder, wenn wir für c_1 seinen Werth und für den Bruch $\frac{v_1}{v}$, wie vorher, den Buchstaben d setzen:

$$(n) \quad \frac{\gamma}{\gamma_1} = \frac{c}{0,1684} \cdot d.$$

Setzen wir hierin noch für c den in (i) gegebenen Ausdruck, so kommt:

$$(o) \quad \frac{\gamma}{\gamma_1} = \frac{c' \cdot d - 0,0691}{0,1684}.$$

Das in den Gleichungen (i) und (o) vorkommende Product $c' \cdot d$ ist die oben erwähnte Grösse, welche Regnault für die verschiedenen Gase unter der Rubrik „*en volume*“ anführt. Man braucht also, um die spezifische Wärme eines Gases bei constantem Volumen, ausgedrückt in den beiden obengenannten Weisen (nämlich dem Gewichte nach verglichen mit Wasser, oder dem Volumen nach verglichen mit Luft), zu erhalten, von der unter jener Rubrik stehenden Zahl nur die Zahl 0,0691 abzuziehen, und dann den Rest entweder durch die Dichtigkeit des Gases oder durch die Zahl 0,1684 zu dividiren.

Ich habe die so berechneten Zahlen in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher die einzelnen Columnen folgende Bedeutungen haben.

Columnne I. Die Namen der Gase.

Columnne II. Die chemische Zusammensetzung, und zwar in der Weise ausgedrückt, dass daraus unmittelbar die bei der Verbindung eingetretene Volumenverminderung zu ersehen ist. Es sind nämlich jedesmal diejenigen Volumina der einfachen Gase angegeben, welche sich verbinden müssen, um zwei Volumina des zusammengesetzten Gases zu geben. Dabei ist für Kohlengas das hypothetische Volumen vorausgesetzt, wie man es annehmen muss, um sagen zu können: ein Volumen Kohlengas verbindet sich mit einem Volumen Sauerstoff zu Kohlenoxydgas und mit zwei Volumen Sauerstoff zu Kohlensäure. Wenn hiernach in der Tabelle z. B. Alkohol bezeichnet ist: C_2H_6O , so soll dass heissen: 2 Vol. hypothetisches Kohlengas, 6 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff geben 2 Vol. Alkoholdampf. Bei Schwefelgas ist zur Bestimmung des Volumens dasjenige spezifische Gewicht als maassgebend betrachtet, welches Sainte-Claire Deville und Troost bei sehr hohen Temperaturen gefunden haben, nämlich 2,23. Bei den fünf letzten Verbindungen der Tabelle, welche Kiesel, Phosphor, Arsen, Titan und Zinn enthalten, sind für diese einfachen Stoffe ihre gewöhnlichen chemischen Zeichen, ohne Rücksicht auf ihre Volumina im gasförmigen Zustande, hingeschrieben, weil die Gasvolumina dieser Stoffe theils noch unbekannt, theils mit gewissen noch nicht hinlänglich aufgeklärten Unregelmässigkeiten behaftet sind.

Columnne III. Die Dichtigkeit der Gase, und zwar die von Regnault angeführten Zahlen.

Columnne IV. Die spezifische Wärme bei constantem Drucke dem Gewichte nach verglichen mit Wasser, oder, was dasselbe ist, bezogen auf eine Gewichtseinheit der Gase und ausgedrückt in gewöhnlichen Wärmeeinheiten. Dieses sind die Zahlen, welche Regnault unter der Rubrik „en poids“ gegeben hat.

Columnne V. Die spezifische Wärme bei constantem Drucke dem Volumen nach verglichen mit Luft, dadurch berechnet, dass die von Regnault unter der Rubrik „en volume“ gegebenen Zahlen durch 0,2375 dividirt sind.

Columnne VI. Die spezifische Wärme bei constantem Volumen dem Gewichte nach verglichen mit Wasser, nach Gleichung (i) berechnet.

Columnne VII. Die spezifische Wärme bei constantem Volumen dem Volumen nach verglichen mit Luft, nach Gleichung (o) berechnet.

In der in den *Ann. der Chem. und Pharm.* veröffentlichten Tabelle habe ich noch eine achte Columnne beigefügt, welche die wahre Wärmecapacität der Verbindungen, dem Volumen nach verglichen mit der wahren Wärmecapacität eines einfachen Gases, angiebt. Die in dieser Columnne enthaltenen Zahlen beruhen auf der in der vorstehenden Abhandlung näher begründeten Annahme, dass ein chemisch zusammengesetz-

ter Stoff eben so viel Wärme enthält, als seine Bestandtheile im getrennten Zustande bei derselben Temperatur enthalten würden. Nach dieser Annahme kann man, wenn die auf die Volumeneinheit bezügliche wahre Wärmecapacität der einfachen Gase bekannt ist, die auf die Volumeneinheit bezügliche wahre Wärmecapacität eines zusammengesetzten Gases sehr leicht aus der bei der Verbindung eingetretenen Volumenänderungen berechnen. Betrachten wir z. B. die drei einfachen Gase Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, so kann man bei diesen als erwiesen annehmen, dass die auf die Volumeneinheit bezügliche specifische Wärme bei constantem Volumen bei allen dreien sehr nahe gleich ist, und man kann daher auch, (abgesehen von den kleinen Abweichungen, welche dadurch entstehen, dass die Gase noch nicht ganz vollkommen sind), die auf die Volumeneinheit bezügliche wahre Wärmecapacität bei allen dreien als gleich annehmen. Betrachten wir nun die gasförmigen Verbindungen aus diesen Gasen, und vergleichen die wahre Wärmecapacität einer Volumeneinheit derselben mit der wahren Wärmecapacität der einfachen Gase, so ergeben sich die Verhältnisszahlen unmittelbar aus den bei der Verbindung eingetretenen Volumenänderungen. Wir erhalten also bei Stickstoffoxyd, bei dem keine Volumenänderung eingetreten ist, für die wahre Wärmecapacität die Zahl 1, beim Stickstoffoxydul und beim Wasserdampfe, bei denen eine Volumenverminderung im Verhältnisse von $1 : \frac{2}{3}$ eingetreten ist, die Zahl $\frac{3}{2}$, und beim Ammoniak, bei dem eine Volumenverminderung im Verhältnisse von $1 : \frac{1}{2}$ eingetreten ist, die Zahl 2. Aehnlich kann man nach jenem Satze die wahre Wärmecapacität anderer zusammengesetzter Gase bestimmen.

Da nun aber einerseits, wenn für die einfachen Gase die auf die Volumeneinheit bezügliche wahre Wärmecapacität bekannt ist, die Bestimmungsweise für die aus ihnen zusammengesetzten Gase so leicht ausführbar ist, dass man die betreffenden Zahlen unmittelbar aus den chemischen Formeln ablesen kann, und es daher kaum nöthig ist, sie noch erst besonders hinzuschreiben, und da andererseits bei einigen einfachen Gasen in Betreff der auf die Volumeneinheit bezüglichen wahren Wärmecapacität noch gewisse Unsicherheiten obwalten, welche, wenn ich die Zahlen anführen wollte, näher besprochen werden müssten, so habe ich es für besser gehalten, diese Columne hier ganz fortzulassen. Ich behalte mir vor, an einem anderen Orte gelegentlich auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

I. Namen der Gase	II. Chemische Zusammensetzung	III. Dichtigkeit	IV. V. Specif. Wärme bei constantem Drucke		VI. VII. Specif. Wärme bei constantem Volumen	
			dem Gewichte nach verglichen mit Wasser	dem Volumen nach verglichen mit Luft	dem Gewichte nach verglichen mit Wasser	dem Volumen nach verglichen mit Luft
Atmosphärische Luft . . .		1	0,2375	1	0,1684	1
Sauerstoff	O ₂	1,1056	0,21751	1,013	0,1551	1,018
Stickstoff	N ₂	0,9713	0,24380	0,997	0,1727	0,996
Wasserstoff	H ₂	0,0692	3,40900	0,993	2,411	0,990
Chlor	Cl ₂	2,4502	0,12099	1,248	0,0928	1,350
Brom	Br ₂	5,4772	0,05552	1,280	0,0429	1,395
Stickstoffoxyd	NO	1,0384	0,2317	1,013	0,1652	1,018
Kohlenoxyd	CO	0,9673	0,2450	0,998	0,1736	0,997
Chlorwasserstoff	HCl	1,2596	0,1852	0,982	0,1304	0,975
Kohlensäure	CO ₂	1,5201	0,2169	1,39	0,172	1,55
Stickstoffoxydul	N ₂ O	1,5241	0,2262	1,45	0,181	1,64
Wasserdampf	H ₂ O	0,6219	0,4805	1,26	0,370	1,36
Schweflige Säure	SO ₂	2,2113	0,1544	1,44	0,123	1,62
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	1,1747	0,2432	1,20	0,184	1,29
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	2,6258	0,1569	1,74	0,131	2,04
Grubengas	CH ₄	0,5527	0,5929	1,38	0,468	1,54
Chloroform	CHCl ₃	4,1244	0,1567	2,72	0,140	3,43
Oelbildendes Gas	C ₂ H ₄	0,9672	0,4040	1,75	0,359	2,06
Ammoniak	NH ₃	0,5894	0,5084	1,26	0,391	1,37
Benzin	C ₆ H ₆	2,6942	0,3754	4,26	0,350	5,60
Terpentinöl	C ₁₀ H ₁₆	4,6978	0,5061	10,01	0,491	13,71
Holzgeist	CH ₃ O	1,1055	0,4580	2,13	0,395	2,60
Alkohol	C ₂ H ₅ O	1,5890	0,4534	3,03	0,410	3,87
Aether	C ₄ H ₁₀ O	2,5573	0,4797	5,16	0,453	6,87
Schwefeläthyl	C ₄ H ₁₀ S	3,1101	0,4008	5,25	0,379	6,99
Chloräthyl	C ₂ H ₅ Cl	2,2269	0,2738	2,57	0,243	3,21
Bromäthyl	C ₂ H ₅ Br	3,7058	0,1896	2,96	0,171	3,76
Holländische Flüssigkeit	C ₂ H ₄ Cl ₂	3,4174	0,2293	3,30	0,209	4,24
Aceton	C ₃ H ₆ O	2,0086	0,4125	3,48	0,378	4,50
Essigäther	C ₄ H ₈ O ₂	3,0400	0,4008	5,13	0,378	6,82
Kieselchlorür	SiCl ₄	5,8833	0,1322	3,27	0,120	4,21
Phosphorchlorür	PCl ₃	4,7464	0,1347	2,69	0,120	3,39
Arsenchlorür	AsCl ₃	6,2667	0,1122	2,96	0,101	3,77
Titanchlorid	TiCl ₄	6,6402	0,1290	3,61	0,119	4,67
Zinnchlorid	SnCl ₄	8,9654	0,0939	3,54	0,086	4,59

ABHANDLUNG VII.

Ueber einen Grundsatz der mechanischen Wärmetheorie.

Vorgetragen am 25. August 1868 in der zu Samaden abgehaltenen Versammlung der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft; abgedruckt in Pogg. Ann. Novemberheft 1868, Bd. CXX, S. 426.

§. 1. Zu der Zeit, als ich meine erste Abhandlung über die mechanische Wärmetheorie¹⁾ schrieb, standen sich in Bezug auf das Verhalten der Wärme bei der Hervorbringung von mechanischer Arbeit zwei verschiedene Ansichten gegenüber.

Die eine beruhte auf der in früherer Zeit allgemein verbreiteten Vorstellung, dass die Wärme ein besonderer Stoff sei, welcher in einem Körper in grösserer oder geringerer Quantität vorhanden sein könne, und dadurch die Verschiedenheiten der Temperatur bedinge. Dieser Vorstellung gemäss hatte man die Ansicht, dass die Wärme wohl die Art ihrer Vertheilung ändern könne, indem sie aus einem Körper in einen anderen übergehe, und dass sie ferner in verschiedenen Zuständen existiren könne, die man mit den Worten „latent“ und „frei“ bezeichnete; dass aber die Quantität der im Ganzen vorhandenen Wärme sich weder vermehren noch vermindern lasse, da ein Stoff nicht neu erzeugt und nicht vernichtet werden könne.

¹⁾ Ueber die bewegende Kraft der Wärme etc. [Abhandlung I. dieser Sammlung.]

Diese Ansicht liegt der im Jahre 1824 veröffentlichten Schrift von S. Carnot¹⁾, in welcher die durch Wärme getriebenen Maschinen einer allgemeinen theoretischen Behandlung unterworfen sind, zu Grunde. Indem Carnot die Umstände, unter denen durch Wärme eine bewegende Kraft hervorgebracht werden kann, näher untersuchte, fand er, dass dabei immer ein Uebergang von Wärme aus einem Körper von höherer in einen anderen von niederer Temperatur stattfindet, wie z. B. bei einer Dampfmaschine durch Vermittelung des Dampfes Wärme vom Feuer, also von einem Körper von sehr hoher Temperatur, nach dem Condensator, einem Raume, wo sich Körper von niederer Temperatur befinden, übertragen wird. Er verglich diese Art der Arbeiterzeugung mit derjenigen, welche durch das Herabsinken einer Wassermasse von einer höheren zu einer niederen Stelle verursacht wird, und er bezeichnete daher, entsprechend dem Ausdrucke „*une chute d'eau*“, das Herabsinken der Wärme von höherer zu niederer Temperatur mit den Worten „*une chute du calorique*“²⁾.

Von dieser Betrachtung ausgehend, stellte er den Satz auf, dass die Grösse der erzeugten Arbeit zu dem gleichzeitig stattfindenden Wärmeübergange, d. h. zu der Quantität der übergehenden Wärme und den Temperaturen der Körper, zwischen denen sie übergeht, in einer gewissen allgemein gültigen Beziehung stehen müsse, welche von der Natur derjenigen Stoffe, durch welche die Arbeiterzeugung und der Wärmeübergang vermittelt wird, unabhängig sei. Sein Beweis für die Nothwendigkeit einer solchen bestimmten Beziehung stützt sich auf den Grundsatz, dass *es unmöglich sei, bewegende Kraft aus nichts zu schaffen*, oder mit andern Worten, dass *ein Perpetuum-Mobile unmöglich sei*.

Die andere oben erwähnte Ansicht besteht darin, dass die Wärme ihrer Quantität nach nicht unveränderlich sei, sondern dass, wenn mechanische Arbeit durch Wärme erzeugt wird, dazu Wärme verbraucht werden müsse, und dass umgekehrt durch Verbrauch von Arbeit eine entsprechende Menge Wärme erzeugt werden könne. Diese Ansicht steht mit den neueren Vorstellungen über das Wesen der Wärme, dass sie nicht ein Stoff, sondern eine Bewegung sei, in unmittelbarem Zusammenhange. Sie war seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts schon hin und wieder von

1) *Réflexions sur la puissance motrice du feu.*

2) Siehe S. 28 seiner Schrift.

einzelnen Autoren, wie Rumford, Davy und Seguin ausgesprochen; aber erst in den vierziger Jahren dieses Jahrhunderts wurde sie von Mayer in Heilbronn, Colding in Copenhagen und Joule in Manchester in mehr eingehender Weise untersucht und begründet, und das darauf bezügliche Gesetz der Aequivalenz mit Bestimmtheit aufgestellt.

Nach dieser Ansicht ist in dem Prozesse der Arbeiterzeugung durch Wärme der ursächliche Zusammenhang ein ganz anderer, als der, welchen Carnot angenommen hatte. Die mechanische Arbeit entsteht dadurch, dass ein Theil der vorhandenen Wärme sich in Arbeit umsetzt, in derselben Weise, wie nach den gewöhnlichen Gesetzen der Mechanik durch eine vorhandene Bewegung eine Kraft überwunden und dadurch eine Arbeit gethan werden kann, wobei die Bewegung einen der gethanen Arbeit äquivalenten Verlust an lebendiger Kraft erleidet, so dass man sagen kann, es habe sich lebendige Kraft der Bewegung in Arbeit umgesetzt. Der Vergleich von Carnot, dass die Arbeiterzeugung durch Wärme der Arbeiterzeugung durch eine herabsinkende Wassermasse in der Weise entspreche, dass als Ursache jener Arbeiterzeugung das Herabsinken einer gewissen Wärmemenge von höherer zu niedriger Temperatur anzusehen sei, war also nach der neueren Ansicht nicht mehr zulässig. Man glaubte sich daher damals in die Alternative versetzt, entweder die Carnot'sche Theorie beizubehalten, und die neuere Ansicht, nach welcher zur Erzeugung von Arbeit Wärme verbraucht werden muss, zu verwerfen, oder umgekehrt sich zu der neueren Ansicht zu bekennen und die Carnot'sche Theorie zu verwerfen.

§. 2. Als ich mich zu eben jener Zeit der Untersuchung dieses Gegenstandes zuwandte, trug ich kein Bedenken, mich der Ansicht, dass zur Arbeiterzeugung Wärme verbraucht werden müsse, anzuschliessen. Dessenungeachtet war ich nicht der Meinung, dass die Carnot'sche Theorie, welche an Clapeyron einen sehr geschickten analytischen Bearbeiter gefunden hatte, ganz zu verwerfen sei, sondern ich fand, dass der von Carnot aufgestellte Satz durch Ausscheidung eines Theiles und geeignete Formulierung des übrigen Theiles mit dem neueren Satze von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit in Einklang gebracht, und mit ihm zusammen zu wichtigen Schlüssen benutzt werden könne. Den in dieser Weise modificirten Carnot'schen Satz behandelte ich

in der zweiten Abtheilung meiner oben citirten Abhandlung, in deren erster Abtheilung ich den Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit behandelt hatte.

In meinen späteren Abhandlungen bin ich durch weitere Verfolgung derselben Betrachtungen, welche mich zur ersten Umgestaltung des Carnot'schen Satzes geführt hatten, zur Aufstellung von Sätzen gelangt, welche einfacher und zugleich umfassender, als jener sind. Auf diese Erweiterungen der Theorie will ich aber für jetzt nicht eingehen, sondern mich vorläufig auf die Frage beschränken, wie nach der Annahme des Satzes von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit die Nothwendigkeit des andern Satzes in seiner modificirten Gestalt bewiesen werden konnte.

Der von Carnot für den Beweis seines Satzes angewandte Grundsatz, dass es unmöglich ist, bewegende Kraft oder, besser gesagt, mechanische Arbeit aus nichts zu schaffen, konnte für den veränderten Satz nicht mehr angewandt werden. Da nämlich in diesem veränderten Satze schon vorausgesetzt ist, dass zur Hervorbringung der mechanischen Arbeit eine äquivalente Menge Wärme verbraucht wird, so folgt daraus, dass, mag nun neben dem Verbräuche von Wärme noch gleichzeitig ein Uebergang einer andern Wärmemenge von einem warmen zu einem kalten Körper stattfinden, oder nicht, doch keinesfalls davon die Rede sein kann, dass die Arbeit aus nichts entstanden sei.

Dagegen fand ich, dass man eine andere, meiner Ansicht nach ebenfalls sichere Basis für den Beweis gewinnen kann, wenn man den von Carnot gewählten Gang der Betrachtung umkehrt, und einen Satz, welcher bei ihm als eine Folgerung aus seinen Voraussetzungen angesehen werden kann, in etwas veränderter Fassung selbst als Grundsatz hinstellt, und zum Beweise des fraglichen Satzes benutzt.

Nachdem Carnot nämlich von jenem Grundsätze, dass man nicht Arbeit aus nichts schaffen kann, ausgehend den Satz aufgestellt hatte, dass zur Hervorbringung von Arbeit eine entsprechende Menge Wärme aus einem wärmeren in einen kälteren Körper übergehen müsse, musste er folgerichtig auch schliessen, dass man, um umgekehrt Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper zu schaffen, Arbeit verbrauchen müsse. Obwohl nun die Schlussweise, welche zu diesem Resultate führte, jetzt aufgegeben werden muss, und auch das Resultat selbst sich nicht ganz in seiner ursprünglichen Form festhalten lässt, so ist doch so viel er-

sichtlich, dass zwischen dem Uebergange von Wärme aus einem wärmeren in einen kälteren Körper und dem Uebergange aus einem kälteren in einen wärmeren Körper ein wesentlicher Unterschied besteht, indem der erstere Uebergang ohne Weiteres von selbst stattfinden kann unter Umständen, unter denen der letztere nicht möglich ist.

Durch nähere Betrachtung des Gegenstandes und durch Erwägung der sonst bekannten Eigenschaften und Wirkungen der Wärme gelangte ich zu der Ueberzeugung, dass jener Unterschied im Wesen der Wärme selbst begründet ist, indem sie ihrer Natur nach das Bestreben haben muss, bestehende Temperaturdifferenzen auszugleichen. Sie muss demnach stets von wärmeren Körpern zu kälteren überzugehen suchen, und ein umgekehrter Uebergang aus einem kälteren in einen wärmeren Körper kann nur unter solchen Umständen stattfinden, wo gleichzeitig eine andere Wärmemenge aus einem wärmeren in einen kälteren Körper übergeht, oder sonst irgend eine Veränderung geschieht, welche die Eigenthümlichkeit hat, dass sie nicht rückgängig werden kann, ohne ihrerseits einen solchen Uebergang aus einem wärmeren in einen kälteren Körper zu veranlassen. Diese gleichzeitig stattfindende Veränderung ist dann als das Aequivalent jenes Wärmeüberganges aus dem kälteren in den wärmeren Körper anzusehen, so dass man nicht sagen kann, der Uebergang habe *von selbst* statt gefunden.

Ich glaubte daher in diesem Sinne den Satz,

dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann,

als einen Grundsatz hinstellen, und zum Beweise des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie benutzen zu dürfen.

§. 3. Dieser Grundsatz ist von dem wissenschaftlichen Publicum sehr verschieden aufgenommen. Die Einen schienen ihn als so von selbst verständlich zu betrachten, dass sie es für unnöthig hielten, ihn als einen besonderen Grundsatz auszusprechen. Die Anderen dagegen zogen umgekehrt die Richtigkeit des Satzes in Zweifel.

Die erstere Auffassung finde ich in der von Zeuner im Jahre 1860 herausgegebenen sehr verdienstlichen Schrift „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie“, in welcher er diese Theorie, so weit sie damals entwickelt war, in zusammenhängender und

möglichst einfacher Weise darzustellen gesucht hat, um diejenigen, denen die Originalabhandlungen nicht zugänglich, oder die darin enthaltenen mathematischen Entwicklungen nicht verständlich sind, doch mit den Hauptresultaten der Theorie bekannt zu machen.

Zeuner theilt in dieser Schrift meinen Beweis des zweiten Hauptsatzes im Wesentlichen in der Form mit, in welcher Reech ihn wiedergegeben hat ¹⁾. In einem Punkte aber weicht seine Darstellung von jener ab. Reech nämlich führt den Satz, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, ausdrücklich als einen von mir aufgestellten Grundsatz an, und basirt darauf den Beweis. Zeuner dagegen erwähnt diesen Satz gar nicht, sondern zeigt nur, dass, wenn für irgend zwei Körper der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie nicht gültig wäre, man durch zwei mit diesen beiden Körpern in entgegengesetzter Weise ausgeführte Kreisprocesse ohne eine sonstige Veränderung Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übertragen könnte, und fährt dann fort ²⁾: „Da wir beide Processe beliebig oft wiederholen können, indem wir in der bezeichneten Weise die beiden Körper abwechselnd anwenden, so würde daraus hervorgehen, dass wir mit Nichts, ohne Aufwand von Arbeit oder Wärme, fortwährend Wärme von einem Körper von niederer zu einem Körper von höherer Temperatur überführen könnten; was eine Ungereimtheit wäre.“

Dass die Unmöglichkeit, ohne eine sonstige Veränderung Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper überzuführen, so ohne Weiteres evident sei, wie es hier in der kurzen Bemerkung: „was eine Ungereimtheit wäre“, angedeutet ist, werden, wie ich glaube, wenige Leser zugeben. Bei der Wärmeleitung und der unter gewöhnlichen Umständen stattfindenden Wärmestrahlung kann man allerdings sagen, dass diese Unmöglichkeit durch die alltägliche Erfahrung feststehe. Aber schon bei der Wärmestrahlung kann die Frage entstehen, ob es nicht vielleicht durch künstliche Concentration der Wärmestrahlen mit Hilfe von Brennsiegeln oder Brenngläsern möglich wäre, eine höhere Tem-

¹⁾ *Récapitulation très-succincte des recherches algébriques faites sur la théorie des effets mécaniques de la chaleur par différents auteurs: Journ. de Liouville II^e sér. t. I, p. 58.*

²⁾ S. 24 seines Buches.

peratur zu erzeugen, als die Körper haben, welche die Strahlen aussenden, und dadurch zu bewirken, dass Wärme in einen wärmeren Körper übergehe¹⁾. Noch complicirter wird die Sache in solchen Fällen, wo Wärme in Arbeit und Arbeit in Wärme verwandelt wird, sei es durch Prozesse der Art wie die Reibung und der Luftwiderstand, sei es dadurch, dass ein oder mehrere Körper solche Zustandsänderungen erleiden, die mit theils positiver, theils negativer, innerer und äusserer Arbeit verbunden sind, und bei denen daher, wie man im gewöhnlichen Sprachgebrauche zu sagen pflegt, Wärme *latent* oder *frei* wird, welche Wärme die veränderlichen Körper anderen Körpern von verschiedenen Temperaturen entziehen und mittheilen können.

Wenn man für alle solche Fälle, wie complicirt die Vorgänge auch immer sein mögen, behauptet, dass ohne eine andere bleibende Veränderung, welche als ein Aequivalent anzusehen ist, niemals Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übertragen werden kann, so glaube ich, dass man diesen Satz nicht als einen ganz von selbst verständlichen behandeln darf, sondern ihn vielmehr als einen neu aufgestellten Grundsatz, von dessen Annahme oder Nichtannahme die Gültigkeit des Beweises abhängt, anführen muss.

§. 4. Häufiger, als der eben besprochenen Auffassung, begegnet man der entgegengesetzten Ansicht, dass dieser Satz nicht hinlänglich zuverlässig sei, um als Grundlage des Beweises zu dienen, oder selbst, dass er unrichtig sei.

Ich muss in dieser Beziehung zuerst die Art, wie Rankine die Sache behandelt hat, anführen. Rankine hat in einer Abhandlung, welche fast gleichzeitig mit der meinigen erschien²⁾,

¹⁾ Diesen Gegenstand, welcher auch in anderer Beziehung von Interesse ist, habe ich in einem besonderen Aufsätze behandelt, den ich schon im Juni d. J. der Züricher naturforschenden Gesellschaft vorgetragen habe, und der in einem der nächsten Hefte dieser Annalen erscheinen wird. [Es ist die letzte Abhandlung dieser Sammlung.]

²⁾ Sie wurde in demselben Monate, im Februar 1850, in welchem meine Abhandlung der Berliner Academie vorgetragen wurde, der Edinburger *Royal Soc.* vorgetragen, der sie, wie Rankine in einer Mittheilung an Hrn. Poggenдорff sagt, schon im October 1849 eingereicht worden ist. Ihre Veröffentlichung aber erfolgte etwas später, als die der meinigen. Sie erschien in den *Transactions of the Royal Soc. of Edinb.* Vol. XX, p. 147, und ist i. J. 1854 mit einigen Abänderungen noch einmal abgedruckt im *Phil. Mag. Ser. IV, Vol. VII.*

die Theorie einer von ihm angenommenen Bewegungsart der Molecüle, nämlich der Molecularwirbel, entwickelt, und daraus über das Verhalten der Körper, besonders der Gase und Dämpfe, Folgerungen abgeleitet, die zum Theil mit denjenigen übereinstimmen, welche ich in der *ersten Abtheilung* meiner Abhandlung aus dem Satze von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit gezogen habe. Der Gegenstand der *zweiten Abtheilung* meiner Abhandlung, nämlich der von mir modificirte Carnot'sche Satz mit seinen Folgerungen, ist aber in Rankine's Abhandlung nicht enthalten.

In einem späteren Aufsätze, welcher im April 1851 der Edinburger *Royal Soc.* vorgetragen ist, und welchen Rankine dann seiner früheren Abhandlung als 5. Section hinzugefügt hat ¹⁾, hat auch er sich der Betrachtung jenes zweiten Hauptsatzes zugewandt. Er sagt dort ²⁾, dass er zuerst gegen die Richtigkeit der Schlussweise, durch welche ich den Satz aufrecht erhalten habe, Zweifel gehegt habe (*I had at first doubts as to the reasoning by which he maintained it*), dass er aber durch W. Thomson, dem er seine Zweifel mitgetheilt habe, veranlasst sei, den Gegenstand näher zu untersuchen. Dabei sei er zu dem Schlusse gelangt, dass dieser Satz nicht als ein unabhängiges Princip in der Wärmetheorie zu behandeln sei, sondern dass er als eine Folge aus denjenigen Gleichungen abgeleitet werden könne, welche in der ersten Section seiner Abhandlung aufgestellt seien.

Ich muss aber gestehen, dass ich den darauf von Rankine mitgetheilten Beweis des Satzes nicht als genügend betrachten kann.

§. 5. Rankine unterscheidet, wie auch ich es gethan habe, in der Wärme, welche man einem Körper mittheilen muss, um seine Temperatur zu erhöhen, zwei verschiedene Theile, nämlich den Theil, welcher zur Vermehrung der im Körper wirklich vorhandenen Wärme dient, und den Theil, welcher zu Arbeit verbraucht wird. Der letztere Theil umfasst die zu innerer und zu äusserer Arbeit verbrauchte Wärme zusammen.

Für die zu Arbeit verbrauchte Wärme wendet Rankine einen Ausdruck an, welchen er in der ersten Section seiner Abhandlung aus der Hypothese der Molecularwirbel abgeleitet hat. Auf diese

¹⁾ *Phil. Mag. Ser. IV, Vol. VII, p. 249.*

²⁾ *A. a. O. S. 251.*

Ableitungsweise brauche ich hier nicht näher einzugehen, da schon der Umstand, dass sie auf einer eigenthümlichen Hypothese über die Beschaffenheit der Molecüle und über die Art ihrer Bewegungen beruht, hinreichend erkennen lässt, dass man es dabei mit complicirten Betrachtungen zu thun haben muss, welche manchen Zweifeln über den Grad ihrer Zuverlässigkeit Raum bieten. Ich habe in meinen Abhandlungen ein ganz besonderes Gewicht darauf gelegt, mich bei der Entwicklung der Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie nicht auf specielle Ansichten über die Molecularconstitution der Körper, sondern nur auf gewisse allgemeine Grundsätze zu stützen, und demgemäss würde ich, selbst wenn der eben genannte Umstand der einzige wäre, welchen man gegen Rankine's Beweis anführen könnte, doch glauben, meine Behandlungsart des Gegenstandes als die geeignetere festhalten zu müssen. Aber die Bestimmung des zweiten Theiles der dem Körper mitzutheilenden Wärme, nämlich des Theiles, welcher zur Vermehrung der im Körper wirklich vorhandenen Wärme dient, ist noch viel unsicherer.

Rankine stellt die Vermehrung der im Körper vorhandenen Wärmemenge, wenn seine Temperatur t sich um dt ändert, mag das Volumen des Körpers sich dabei gleichzeitig auch ändern, oder nicht, einfach durch das Product $\mathfrak{f} dt$ dar, und behandelt die hierin vorkommende Grösse \mathfrak{f} , welche er die wahre specifische Wärme (*the real specific heat*)¹⁾ nennt, in seinem Beweise *als eine vom Volumen unabhängige Grösse*. Nach einem ausreichenden Grunde für dieses Verfahren sucht man aber in seiner Abhandlung vergebens; vielmehr kommen Angaben vor, welche damit geradezu im Widerspruche stehen.

In der Einleitung zu seiner Abhandlung stellt er in Gleichung (XIII.) einen Ausdruck für die wahre [Wärmecapacität] auf, welcher einen mit k bezeichneten Factor enthält, und von diesem sagt er²⁾: *The coefficient k (which enters into the value of specific heat) being the ratio of the vis viva of the entire motion impressed on the atomic atmospheres by the action of their nuclei, to the vis*

¹⁾ [In einer Anmerkung zu Abhandlung VI. S. 258 habe ich vorgeschlagen, statt des Ausdruckes *wahre specifische Wärme* den Ausdruck *wahre Wärmecapacität* anzuwenden, weil dieser durch seinen Wortlaut sofort erkennen lässt, dass es sich um die wirklich im Körper enthaltene Wärme handelt. 1864.]

²⁾ *Phil. Mag. Ser. IV, Vol. VII, p. 10.*

viva of a peculiar kind of motion, may be conjectured to have a specific value for each substance depending in a manner yet unknown on some circumstance in the constitution of its atoms. Although it varies in some cases for the same substance in the solid, liquid and gaseous states, there is no experimental evidence that it varies for the same substance in the same condition. Hiernach ist also Rankine der Ansicht, dass die wahre [Wärmecapacität] einer und derselben Substanz in verschiedenen Aggregatzuständen verschieden sein könne; und auch dafür, dass sie in demselben Aggregatzustande als unveränderlich anzunehmen sei, führt er als Grund nur an, dass kein experimenteller Beweis für das Gegentheil vorliege.

In einer späteren Schrift von Rankine „*A Manual of the Steam Engine and other Prime Movers, London and Glasgow 1859*“ findet sich auf S. 307 über diesen Gegenstand ein noch bestimmterer Ausspruch, welchen ich bei einer anderen Gelegenheit schon einmal citirt habe, und worin es heisst: *a change of real specific heat, sometimes considerable, often accompanies the change between any two of those conditions* (nämlich der drei Aggregatzustände). Wie grosse Unterschiede Rankine bei der wahren [Wärmecapacität] einer und derselben Substanz in verschiedenen Aggregatzuständen für möglich hält, geht daraus hervor, dass er (auf derselben Seite) sagt, beim flüssigen Wasser sei die durch Beobachtung bestimmte spezifische Wärme, welche er die scheinbare spezifische Wärme nennt, nahe gleich der wahren spezifischen Wärme. Da nun Rankine sehr wohl weiss, dass die beobachtete spezifische Wärme des flüssigen Wassers doppelt so gross ist, als die des Eises, und mehr als doppelt so gross, als die des Dampfes, und da die wahre spezifische Wärme [Wärmecapacität] des Eises und des Dampfes jedenfalls nur kleiner und nicht grösser sein kann, als die beobachtete, so folgt daraus, dass Rankine annehmen muss, die wahre [Wärmecapacität] des flüssigen Wassers übertreffe diejenige des Eises und des Dampfes um das Doppelte oder mehr.

Stellt man sich nun die Frage, wie nach dieser Auffassung bei einem Körper, dessen Temperatur t um dt , und dessen Volumen v um dv wächst, die dabei stattfindende Zunahme der im Körper wirklich vorhandenen Wärmemenge ausgedrückt werden müsste, so ergiebt sich Folgendes.

Für den Fall, dass der Körper bei der Volumenänderung keine Aenderung des Aggregatzustandes erleidet, würde man die Zunahme der vorhandenen Wärmemenge zwar, wie Rankine es

gethan hat, durch ein einfaches Product von der Form $\int dt$ darstellen können, aber man müsste dem Factor \int für verschiedene Aggregatzustände verschiedene Werthe zuschreiben.

In solchen Fällen aber, wo der Körper bei der Volumenänderung auch seinen Aggregatzustand ändert, (also z. B. in dem oft betrachteten Falle, wo eine Quantität eines Stoffes theils im flüssigen, theils im dampfförmigen Zustande gegeben ist, und bei der Volumenänderung sich die Grösse dieser beiden Theile ändert, indem entweder von der Flüssigkeit noch ein Theil verdampft, oder von dem Dampfe sich ein Theil niederschlägt), würde man die mit einer gleichzeitigen Temperatur- und Volumenänderung verbundene Zunahme der vorhandenen Wärmemenge nicht mehr durch ein einfaches Product $\int dt$ darstellen können, sondern man müsste dazu einen Ausdruck von der Form

$$\int dt + \int_1 dv$$

anwenden. Wenn nämlich die wahre [Wärmecapacität] eines Stoffes in verschiedenen Aggregatzuständen verschieden wäre, so müsste man mit Nothwendigkeit schliessen, dass auch die in ihm vorhandene Wärmemenge von seinem Aggregatzustande abhängt, so dass gleiche Quantitäten des Stoffes im festen, flüssigen und luftförmigen Zustande verschiedene Mengen von Wärme enthalten. Es müsste somit in einem Falle, wo ohne Temperaturänderung ein Theil des Stoffes seinen Aggregatzustand ändert, auch die in dem Stoffe im Ganzen vorhandene Wärmemenge sich ändern.

Hieraus folgt, dass Rankine die Art, wie er die Zunahme der vorhandenen Wärmemenge ausdrückt, und den Ausdruck in seinem Beweise behandelt, nach seinen eigenen sonstigen Aussprüchen nur für solche Fälle als zulässig betrachten darf, wo keine Aenderungen des Aggregatzustandes vorkommen, und dass er daher seinem Beweise auch nur für diese Fälle Gültigkeit zuschreiben kann. Für alle Fälle, wo Aenderungen des Aggregatzustandes vorkommen, bliebe der Satz also unbewiesen; und doch sind diese Fälle von besonderer Wichtigkeit, indem gerade sie es sind, auf welche man den Satz bisher am meisten angewandt hat.

Ja man muss noch weiter gehen und sagen, dass hierdurch der Beweis auch für solche Fälle, wo keine Aenderungen des Aggregatzustandes vorkommen, alle Zuverlässigkeit verliert. Wenn Rankine annimmt, dass die wahre [Wärmecapacität] in verschiedenen Aggregatzuständen verschieden sein kann, so sieht

man gar nicht ein, aus welchem Grunde man sie in demselben Aggregatzustande als unveränderlich ansehen muss. Man weiss, dass bei festen und flüssigen Körpern, auch ohne Aenderung des Aggregatzustandes, Aenderungen in den Cohäsionsverhältnissen eintreten können, und dass bei gasförmigen Körpern ausser den grossen Volumenverschiedenheiten auch der Unterschied vorkommt, dass sie, je nachdem sie mehr oder weniger weit von ihrem Condensationspuncte entfernt sind, mehr oder weniger genau dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folgen. Weshalb soll man nun, wenn Aenderungen des Aggregatzustandes einen Einfluss auf die wahre [Wärmecapacität] haben können, nicht jenen Veränderungen ebenso gut einen, wenn auch geringeren, Einfluss der Art zuschreiben dürfen? Die Voraussetzung, dass die wahre [Wärmecapacität] in demselben Aggregatzustande unveränderlich sei, ist also bei Rankine nicht nur unbegründet gelassen, sondern sie würde, wenn die sonstigen von ihm gemachten Annahmen richtig wären, sogar im hohen Grade unwahrscheinlich sein.

§. 6. Der Gang, welchen ich bei der Behandlung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie eingeschlagen habe, und welchen ich, trotz des Einwurfes von Rankine, auch jetzt noch für den zweckmässigsten halte, ist im Wesentlichen folgender.

Ich habe den Satz zuerst für *Kreisprocesse*, (also für solche Vorgänge, bei denen jede im Laufe des Processes etwa gethane *innere* Arbeit wieder aufgehoben wird, so dass nur *äussere* Arbeit übrig bleibt), mit Hülfe des Grundsatzes, *dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann*, bewiesen. Nachdem ich den Satz dann in eine Form gebracht habe, welche durch ihre Einfachheit fast mit Sicherheit schliessen lässt, dass der Satz nicht auf eine specielle Klasse von Erscheinungen beschränkt sein kann, sondern eine allgemeine Gültigkeit haben muss, habe ich ihn auch auf die *innere* Arbeit angewandt. Dadurch bin ich dazu geführt, ein allgemeines Gesetz über die Abhängigkeit der wirksamen Kraft der Wärme von der Temperatur aufzustellen, nämlich *dass die wirksame Kraft der Wärme der absoluten Temperatur proportional sei*. Die Verbindung der Gleichung, welche dieses Gesetz ausdrückt, mit derjenigen Gleichung, welche ich für *Kreisprocesse* aus dem obigen

Grundsätze bewiesen hatte, führte mich dann zu dem Schlusse, dass die *Menge der in einem Körper wirklich vorhandenen Wärme nur von seiner Temperatur und nicht von der Anordnung seiner Bestandtheile abhängen könne*. Wenn dieser Schluss richtig ist, so muss die wahre [Wärmecapacität] eines Körpers nicht nur in demselben Aggregatzustande von seinem Volumen unabhängig sein, sondern sie muss auch, entgegen der von Rankine ausgesprochenen Ansicht, unabhängig vom Aggregatzustande sein.

Nachdem dieses letztere Resultat gewonnen ist, könnte man nun vielleicht auch den Gang der Betrachtung umkehren. Wenn man nämlich den Satz, dass die in einem Körper wirklich vorhandene Wärmemenge von der Anordnung seiner Bestandtheile unabhängig ist, und das vorher angeführte Gesetz über die Abhängigkeit der wirksamen Kraft der Wärme von der Temperatur, beide im Voraus als richtig annimmt, so kann man daraus die Richtigkeit jener Gleichung, welche den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie für Kreisprocesse ausdrückt, beweisen. Ich glaube aber, dass es wenig Anklang gefunden haben würde, wenn jemand jenen Satz über die wirklich vorhandene Wärme, welcher zur Folge hat, dass die wahre [Wärmecapacität] eines Körpers von der durch Beobachtung bestimmten specifischen Wärme in dem Grade verschieden sein kann, dass sie weniger als die Hälfte derselben beträgt, von vorn herein, ohne allen Beweis, als Hypothese hingestellt hätte. Ein Satz, der von den bisher verbreiteten Vorstellungen so sehr abweicht, wie dieser, hat nur dann Aussicht auf Anerkennung, wenn er durch Gründe unterstützt wird, welche anderweitig sehr wahrscheinlich gemacht sind. Es scheint mir daher, dass diese umgekehrte Betrachtungsweise wohl dazu dienen kann, die Sache auch von der anderen Seite zu beleuchten, und sie sich dadurch noch klarer zu machen; aber zum Beweise scheint sie mir nicht geeignet zu sein.

Als besonderen Vorzug meiner Behandlungsweise des Gegenstandes muss ich noch das geltend machen, dass dadurch der fragliche Hauptsatz, soweit er sich auf Kreisprocesse bezieht, ohne Zuziehung irgend einer Annahme über den inneren Zustand der Körper bewiesen wird, und dass erst bei der Anwendung des Satzes auf die innere Arbeit der innere Zustand der Körper und zwar speciell die Menge der in den Körpern vorhandenen Wärme zur Sprache zu kommen braucht. Daraus erwächst der Vortheil, dass selbst dann, wenn jemand Bedenken tragen sollte, jene Fol-

gerung über die in einem Körper enthaltene Wärmemenge als richtig anzuerkennen, er dessenungeachtet den Hauptsatz, soweit er sich auf Kreisprocesse bezieht, unverändert festhalten könnte ¹⁾.

§. 7. Ein noch bestimmterer Einwand gegen meinen Grundsatz ist in neuerer Zeit von Hirn erhoben, und dieser ist es vorzugsweise, welcher mir zu dem vorliegenden Aufsätze Veranlassung gegeben hat, da dieselbe Ansicht auch von anderen Autoren getheilt zu werden scheint.

Hirn hatte in einem früheren Werke „*Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur*“ den Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit bekämpft. In seinem neuen Werke „*Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur*“ nimmt er die in jener Beziehung ausgesprochenen Behauptungen zurück, bekämpft aber nun den Satz, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann. Auch nach dem Erscheinen dieses Werkes hat er seine Ansichten über denselben Gegenstand noch in zwei im

¹⁾ [Nachdem der Satz, dass die in einem Körper wirklich vorhandene Wärme von der Anordnung seiner Bestandtheile unabhängig und somit seine wahre Wärmecapacität in allen Zuständen gleich ist, durch die in Abhandlung VI. enthaltenen Entwicklungen eine bestimmte wissenschaftliche Basis gewonnen hat, können die Anschauungen sich vielleicht bald dahin ändern, dass dieser Satz von vorn herein nicht mehr als unwahrscheinlich, sondern vielmehr als theoretisch wahrscheinlich betrachtet wird. Auch kann der Satz, wenn die Aufmerksamkeit vieler Physiker auf ihn gerichtet ist, noch anderweitige Bestätigungen finden. In diesem Falle kann es später mehr gerechtfertigt erscheinen, als bisher, die Gleichung

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

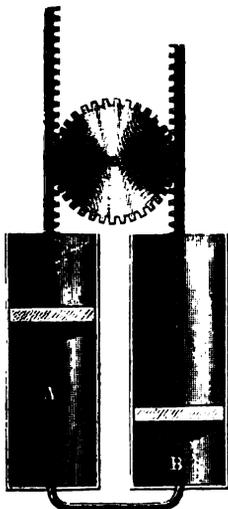
welche den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie für umkehrbare Kreisprocesse ausdrückt, aus dem im Texte erwähnten Satze über die Abhängigkeit der wirksamen Kraft der Wärme von der Temperatur unter Zuziehung des eben besprochenen Satzes über die in einem Körper wirklich vorhandene Wärme abzuleiten, und diese Ableitungsweise wird vielleicht nicht selten angewandt werden, weil sie bequem und leicht verständlich ist.

Dabei darf man aber nicht vergessen, dass die beiden genannten Sätze, auf denen diese Ableitungsweise beruht, gerade erst dadurch ihre Wahrscheinlichkeit erlangt haben, dass sie zu jener schon anderweitig bewiesenen Gleichung führen. Man kann daher die Zurückführung der Gleichung auf solche Sätze nicht eigentlich als einen *Beweis* der Gleichung, sondern nur als ein Mittel, sich ihre physikalische Bedeutung klar zu machen, be-

Cosmos ¹⁾ publicirten Artikeln weiter ausgeführt. Auf eine Erwiderung von meiner Seite ²⁾ hat er dann freilich seinen Einwand dahin erläutert ³⁾, dass er dadurch nur auf einen *scheinbaren* Widerspruch habe aufmerksam machen wollen, während er im Wesentlichen mit mir übereinstimme. Indessen glaube ich doch, dass sein Einwand auf einer falschen Auffassung meines Grundsatzes beruht, einer Auffassung, die freilich einigermaassen nahe liegt, aber dadurch um so mehr eine eingehende Berichtigung nöthig macht.

Hirn beschreibt eine eigenthümliche Operation, welche er ersonnen hat, und deren Resultat, wie er meint, mit meinem Grundsatz im Widerspruche steht.

Fig. 9.



Es seien zwei Cylinder von gleichem Querschnitte, *A* und *B* in der nebenstehenden Fig. 9, gegeben, welche unten durch eine verhältnissmässig enge Röhre in Verbindung stehen, und in welchen luftdicht schliessende Stempel beweglich sind. Die Stempelstangen sollen mit Zähnen versehen sein, welche von beiden Seiten in die Zähne eines zwischen ihnen befindlichen Zahnrades eingreifen, so dass, wenn der eine Stempel hinunter geht, der andere um eben so viel heraufgehen muss. Der unter den Stempeln befindliche Raum in den beiden Cylindern, mit Einschluss der Verbindungsröhre, muss also bei der Bewegung der Stempel unveränderlich bleiben, indem mit einer Abnahme des Raumes in dem einen Cylinder eine

eben so grosse Zunahme im andern verbunden ist.

Wir denken uns zuerst den Stempel in *B* ganz unten befind-

trachten. Insbesondere wird man zugestehen, dass zu einer Zeit, wo jene Sätze noch in keiner Weise anerkannt waren, und der eine von ihnen sogar mit den fast allgemein verbreiteten Ansichten im Widerspruche stand, diese Ableitungsweise nicht einmal dazu dienen konnte, auch nur die Wahrscheinlichkeit der Gleichung in den Augen des wissenschaftlichen Publicums zu erhöhen. 1864.]

¹⁾ *Tome XXII. (premier semestre 1863) p. 283 und p. 413.*

²⁾ *A. a. O. p. 560.*

³⁾ *A. a. O. p. 734.*

lich, und daher den in A möglichst weit oben, und nehmen an, der Cylinder A sei mit einem vollkommenen Gase von beliebiger Dichtigkeit angefüllt, dessen Temperatur t_0 heissen möge. Nun soll der Stempel in A sich allmählich abwärts, und demgemäss der in B sich aufwärts bewegen, so dass das Gas nach und nach aus dem Cylinder A in den Cylinder B getrieben wird. Die Verbindungsröhre, durch welche das Gas strömen muss, soll dabei constant auf einer Temperatur t_1 erhalten werden, die höher ist als t_0 , so dass jedes Gasquantum, welches die Röhre durchströmt, dabei auf die Temperatur t_1 erwärmt wird, und mit dieser Temperatur in den Cylinder B tritt. Die Wände der beiden Cylinder dagegen sollen für Wärme undurchdringlich sein, so dass das Gas innerhalb der Cylinder weder Wärme erhalten noch abgeben kann, sondern nur beim Durchströmen der Verbindungsröhre Wärme von Aussen zugeführt erhält. Um in Bezug auf die Temperaturen ein bestimmtes Beispiel zu haben, wollen wir annehmen, die Anfangstemperatur des Gases im Cylinder A sei diejenige des Gefrierpunctes 0° , und die Temperatur der Verbindungsröhre sei 100° , indem die Röhre z. B. vom Dampfe kochenden Wassers umspült werde.

Es lässt sich nun ohne Schwierigkeit übersehen, was das Resultat dieser Operation sein wird.

Die erste kleine Quantität Gas, welche die Verbindungsröhre passirt, erwärmt sich dabei von 0° auf 100° , und dehnt sich zugleich um so viel aus, wie es dieser Erwärmung entspricht, nämlich um angenähert $\frac{100}{273}$ ihres ursprünglichen Volumens. Dadurch wird das noch im Cylinder A befindliche Gas etwas zusammengedrückt und der in beiden Cylindern stattfindende Druck etwas erhöht. Die folgende kleine Quantität Gas, welche durch die Röhre strömt, dehnt sich ebenfalls aus, und drückt dadurch das in beiden Cylindern befindliche Gas zusammen. Ebenso trägt jede folgende überströmende Gasmenge durch ihre Ausdehnung dazu bei, nicht nur das noch in A befindliche Gas noch weiter zusammenzudrücken, sondern auch das schon in B befindliche, welches sich vorher ausgedehnt hatte, wieder mehr und mehr zusammenzudrücken, so dass seine Dichtigkeit sich allmählig wieder der ursprünglichen nähert. Die Zusammendrückung bewirkt in beiden Cylindern eine Erwärmung des Gases, und da die Gasquantitäten, welche nach und nach in den Cylinder B treten, bei ihrem Eintritte alle die Temperatur 100° haben, so müssen sie

nachträglich Temperaturen über 100° annehmen, und zwar muss dieser Temperaturüberschuss um so grösser sein, je mehr die betreffende Quantität nachträglich wieder zusammengedrückt wird.

Betrachtet man daher den Zustand am Schlusse der Operation, nachdem alles Gas aus A nach B getrieben ist, so muss das in der obersten Schicht dicht unter dem Stempel befindliche Gas, welches zuerst übergetreten ist, und daher die grösste nachträgliche Zusammendrückung erlitten hat, am wärmsten sein. Die folgenden sind der Reihe nach weniger warm bis zur untersten, welche gerade die Temperatur 100° besitzt, die sie beim Ueberströmen angenommen hat. Es ist für unsern vorliegenden Zweck nicht nöthig, die Temperaturen der verschiedenen Schichten einzeln zu kennen, sondern es genügt, die *Mitteltemperatur* zu kennen, welche zugleich diejenige Temperatur ist, die entstehen würde, wenn die in den verschiedenen Schichten herrschenden Temperaturen sich durch Leitung oder Vermischung der Gasquantitäten zu einer gemeinsamen Temperatur ausglich. Diese Mitteltemperatur beträgt etwa 120° .

In einem der später im *Cosmos* erschienenen Artikel hat Hirn diese Operation noch dahin vervollständigt, dass er annimmt, das Gas in B werde nach seiner Erwärmung mit Quecksilber von 0° in Berührung gebracht, und dadurch wieder bis 0° abgekühlt; dann werde es unter denselben Umständen, unter denen es von A nach B gelangt war, von B nach A zurückgetrieben und dabei in gleicher Weise erwärmt; dort werde es wieder durch Quecksilber abgekühlt; darauf abermals von A nach B getrieben u. s. f., so dass man einen periodischen Vorgang erhalte, bei dem das Gas immer wieder in seinen Anfangszustand zurückkehre, und alle von der Wärmequelle abgegebene Wärme schliesslich in das zur Abkühlung benutzte Quecksilber übergehe. Indessen wollen wir auf diese Erweiterung des Verfahrens hier nicht eingehen, sondern uns auf die Betrachtung der vorher beschriebenen einfachen Operation beschränken, durch welche das Gas von 0° auf eine Mitteltemperatur von 120° erwärmt wird, indem diese Operation schon das Wesentliche, worauf der Einwand von Hirn sich stützt, enthält.

§. 8. Bei dieser Operation ist äusserlich weder Arbeit gewonnen noch verloren, denn da der Druck in den beiden Cylindern immer gleich ist, so werden beide Stempel in jedem Mo-

mente mit gleicher Kraft nach oben gedrückt, und diese Kräfte heben sich an dem Zahnrade, in welches die Zähne der Stempelstangen eingreifen, auf, so dass, abgesehen von der Reibung, die geringste Kraft genügt, um eine Drehung des Zahnrades im einen oder anderen Sinne zu veranlassen, und dadurch einen Stempel hinunter und den anderen herauf zu treiben. Der Ueberschuss der Wärme in dem Gase kann also nicht durch äussere Arbeit erzeugt sein; und von einer inneren Arbeit kann schon deshalb nicht die Rede sein, weil eine solche bei vollkommenen Gasen überhaupt nicht vorkommt.

Der Vorgang ist, wie man leicht sieht, folgender. Indem eine gegen die ganze vorhandene Gasmenge als sehr klein vorausgesetzte Quantität des Gases sich in der Röhre erwärmt, und sich dabei ausdehnt, muss sie von der Wärmequelle soviel Wärme erhalten, wie zur Erwärmung *unter constantem Drucke* nothwendig ist. Von dieser Wärmemenge dient ein Theil zur Vermehrung der wirklich im Gase vorhandenen Wärme, und ein anderer Theil wird zu der Ausdehnungsarbeit verbraucht. Da aber die Ausdehnung des in der Röhre befindlichen Gases eine Zusammenrückung des in den Cylindern befindlichen zur Folge hat, so muss hier eben so viel Wärme erzeugt werden, als dort verbraucht wird. Jener zweite Theil der von der Wärmequelle abgegebenen Wärme, welcher sich in der Röhre in Arbeit umgesetzt hatte, kommt somit in den Cylindern wieder als Wärme zum Vorschein, und dient dazu, das noch in *A* befindliche Gas über seine Anfangstemperatur 0° zu erwärmen, und das schon in *B* befindliche Gas, welches beim Eintritte die Temperatur 100° hatte, über diese Temperatur zu erwärmen, und dadurch den oben erwähnten Temperaturüberschuss hervorzubringen.

Demnach kann man, ohne auf die Zwischenvorgänge Rücksicht zu nehmen, sagen, dass die ganze Wärmemenge, welche das Gas zu Ende der Operation mehr enthält, als zu Anfang, aus der an der Verbindungsröhre angebrachten Wärmequelle stammt. Dadurch erhält man das eigenthümliche Resultat, dass durch einen Körper von 100° , nämlich durch den die Röhre umspülenden Wasserdampf, das eingeschlossene Gas auf über 100° , und zwar, sofern wir nur die Mitteltemperatur ins Auge fassen, auf 120° erwärmt ist. Hierin findet Hirn einen Widerspruch gegen den Grundsatz, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, indem nach seiner

Auffassung die Wärme, welche der Dampf dem Gase abgegeben hat, aus einem Körper von 100° in einen Körper von 120° übergegangen ist.

§. 9. Dabei hat er einen Umstand übersehen. Wenn das Gas schon zu Anfang eine Temperatur von 100° oder darüber gehabt hätte, und es dann durch den Dampf, welcher nur die Temperatur von 100° besitzt, zu einer noch höheren Temperatur erwärmt wäre, so läge darin allerdings ein Widerspruch gegen meinen Grundsatz. So verhält sich die Sache aber nicht. Damit das Gas zu Ende der Operation wärmer als 100° sei, muss es nothwendig zu Anfang kälter als 100° sein, und in unserem Beispiele, wo es am Schlusse die Temperatur 120° hat, hatte es zu Anfang die Temperatur 0° . Die Wärme, welche der Dampf dem Gase mitgetheilt hat, hat also einestheils dazu gedient, das Gas von 0° bis 100° zu erwärmen, und andernteils dazu, es von 100° auf 120° zu bringen.

Da es sich nun in meinem Grundsatz um die Temperaturen handelt, welche die Körper, zwischen denen der Wärmeübergang stattfindet, in dem Momente haben, wo sie die Wärme abgeben oder aufnehmen, und nicht um die, welche sie nachträglich besitzen, so muss man den bei dieser Operation stattfindenden Wärmeübergang folgendermaassen auffassen. Der eine Theil der vom Dampfe abgegebenen Wärme ist in das Gas übergegangen, so lange seine Temperatur noch unter 100° war, ist also aus dem Dampfe in einen kälteren Körper übergegangen; und nur der andere Theil der Wärme, welcher dazu gedient hat, das Gas von 100° an noch weiter zu erwärmen, ist aus dem Dampfe in einen wärmeren Körper übergegangen.

Vergleicht man dieses mit jenem Grundsatz, nach welchem, wenn ohne eine Verwandlung von Arbeit in Wärme oder eine Veränderung in der Molecularanordnung eines Körpers, Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen soll, dann nothwendig in derselben Operation auch Wärme aus einem wärmeren in einen kälteren Körper übergehen muss, so sieht man leicht, dass vollständige Uebereinstimmung herrscht. Das Eigenthümliche in der von Hirn ersonnenen Operation besteht nur darin, dass in ihr nicht zwei verschiedene Körper vorkommen, von denen der eine kälter und der andere wärmer ist, als die Wärmequelle, sondern dass ein und derselbe Körper, nämlich das

Gas, in einem Theile der Operation die Rolle des kälteren, und im anderen Theile der Operation die Rolle des wärmeren Körpers spielt. Hierin liegt aber keine Abweichung von meinem Satze, sondern es ist nur ein specieller Fall von den vielen möglichen Fällen. Das Missverständniss von Hirn ist dadurch entstanden, dass er, anstatt die verschiedenen Temperaturen, welche das Gas im Laufe der Operation nach einander besitzt, in Betracht zu ziehen, sein Augenmerk nur auf die Schlusstemperatur desselben gerichtet hat.

§. 10. Man kann den Gegenstand noch in etwas anderer Weise darstellen, wobei ein Begriff zur Sprache kommt, welchen ich in meiner letzten Abhandlung ¹⁾ eingeführt habe, und welcher meiner Ansicht nach für die Wärmetheorie von grosser Wichtigkeit ist, nämlich der *Verwandlungswerth* der im Körper enthaltenen Wärme. Hierauf möchte ich zum Schlusse noch eingehen, da eine Erläuterung dieses Begriffes vielleicht besonders dazu beitragen kann, Missverständnissen der vorher besprochenen Art vorzubeugen.

Ich habe in meinen Abhandlungen einen Uebergang von Wärme aus einem Körper von einer Temperatur in einen Körper von einer anderen Temperatur eine *Verwandlung* genannt, indem man sagen kann, dass sich dabei Wärme von einer Temperatur in Wärme von einer anderen Temperatur verwandelt. Dadurch wird dieser Vorgang mit zwei anderen Vorgängen, welche auch Verwandlungen genannt werden, in Parallelismus gestellt, nämlich mit der Verwandlung aus Wärme in Arbeit und umgekehrt, und mit derjenigen Verwandlung, welche ich mit dem Worte „Disgregationsänderung“ bezeichnet habe. Um den Sinn der Wärmeübergänge auf eine angemessene Weise mathematisch unterscheiden zu können, habe ich den Uebergang aus einem wärmeren in einen kälteren Körper eine positive, und den Uebergang aus einem kälteren in einen wärmeren Körper eine negative Verwandlung genannt. Hiernach spricht sich der obige Grundsatz dahin aus, dass die negative Verwandlung nicht von selbst, d. h. ohne eine in derselben Operation vorkommende positive Verwandlung, geschehen kann, während dagegen die positive Verwandlung sehr wohl ohne eine negative vor sich gehen kann.

¹⁾ Ueber die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit. [Abhandlung VI. dieser Sammlung.]

Wenn man dieses auf die oben beschriebene Operation, in welcher durch Wärme, die aus Dampf von 100° herkommt, eine Quantität Gas auf 120° erwärmt wird, anwenden will, so entsteht die Frage, wie man die in einem Körper enthaltene Wärme betrachten muss, wenn man ihre Temperatur bestimmen will. Darf man bei einem Körper von der Temperatur t alle in ihm enthaltene Wärme einfach als Wärme von der Temperatur t betrachten, oder muss man dieser Wärme andere Temperaturen zuschreiben?

Wenn das erstere der Fall wäre, dass nämlich die in einem Körper von der Temperatur t enthaltene Wärme durchweg als Wärme von der Temperatur t zu betrachten wäre, so würde man durch die oben beschriebene, von Hirn ersonnene Operation zu einem Resultate gelangen, welches meinem Grundsätze widerspräche. Dann müsste man nämlich folgendermaassen schliessen. Die im Wasserdampfe enthaltene Wärme ist Wärme von 100° . Wenn durch einen Theil dieser Wärme das Gas auf 120° erwärmt ist, so befindet sich dieser Theil im Gase als Wärme von 120° , und es ist somit, welches auch die Zwischentemperaturen gewesen sein mögen, schliesslich eine gewisse Wärmemenge aus Wärme von 100° in Wärme von 120° verwandelt.

Diese Auffassung ist aber nicht diejenige, von welcher ich bei der Formulirung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen ausgegangen bin.

Wenn man einen Körper erwärmt, so wird von der Wärme, welche man ihm dazu mittheilen muss, im Allgemeinen ein Theil zu äusserer und innerer Arbeit verbraucht, (sofern der Körper bei der Erwärmung sein Volumen und seine Molecularanordnung ändert,) und der übrige Theil dient zur Vermehrung der im Körper wirklich vorhandenen Wärme. Den ersteren Theil brauchen wir hier jetzt nicht zu berücksichtigen, sondern wir können uns auf die Betrachtung des zweiten Theiles beschränken. Denken wir uns nun, dass der Körper von irgend einer Anfangstemperatur t_0 zu einer anderen Temperatur t erwärmt wird, so nimmt er nicht alle dazu nöthige Wärme bei der Temperatur t auf, sondern er nimmt die verschiedenen Elemente dieser Wärme bei verschiedenen, allmählich steigenden Temperaturen auf, so dass jedem Wärmeelemente eine bestimmte Temperatur entspricht. Wird umgekehrt der Körper abgekühlt, so kann er ebenfalls nicht alle Wärme, welche er dazu abgeben muss, bei einer und derselben Tempera-

tur abgeben, sondern er giebt die verschiedenen Elemente bei verschiedenen, allmählich sinkenden Temperaturen ab.

Wenn man nun von der Temperatur der im Körper enthaltenen Wärme spricht, so darf man, meiner Auffassung nach, nicht der ganzen Wärmemenge eine und dieselbe Temperatur zuschreiben, sondern man muss sich die ganze Wärmemenge in unendlich viele Elemente zerlegt denken, und für jedes Element diejenige Temperatur als die zugehörige betrachten, welche der Körper, wenn man ihn abkühlen würde, in dem Momente haben würde, wo er dieses Element abgäbe, und welche er auch umgekehrt, wenn man ihn wieder erwärmte, in dem Momente haben würde, wo er dieses Wärmeelement aufnähme.

§. 11. Ich habe in der erwähnten Abhandlung eine einfache mathematische Grösse aufgestellt, in welcher die Temperaturen der einzelnen Wärmeelemente in der Weise berücksichtigt sind, wie es nach dem Satze von der Aequivalenz der Verwandlungen sein muss, und welche ich den *Verwandlungswerth* der Körperwärme genannt habe.

Stellen wir uns nämlich vor, die Wärme, welche dazu diene den gegebenen Körper zu erwärmen, (und von welcher wir, wie gesagt, nur den Theil betrachten, der nachher wirklich als Wärme im Körper vorhanden ist, und nicht den Theil, der etwa bei den mit der Erwärmung verbundenen Zustandsänderungen zu Arbeit verbraucht wurde), sei dadurch entstanden, dass sich auf irgend eine Weise Arbeit in Wärme verwandelt habe, so können wir für jedes so erzeugte Wärmeelement den Aequivalenzwerth der Verwandlung angeben. Sei die Temperatur des Körpers, sofern sie vom *absoluten Nullpunkte* an gerechnet wird, mit T bezeichnet, und denken wir uns, diese Temperatur solle um $d T$ erhöht werden, so wird die dabei stattfindende Vermehrung der wirklich im Körper vorhandenen Wärme durch das Product $mcdT$ dargestellt, worin m die Masse des Körpers und c seine wahre [Wärmecapacität] bedeutet. Der Aequivalenzwerth derjenigen Verwandlung aus Arbeit in Wärme, durch welche dieses Wärmeelement entstanden ist, wird durch den Bruch

$$\frac{mcdT}{T}$$

ausgedrückt. Wenden wir dieses auf die Wärmemenge an, welche

zu der im Körper vorhandenen Wärme hinzugefügt werden muss, um ihn von einer gegebenen Anfangstemperatur T_0 bis zu einer anderen Temperatur T zu erwärmen, so erhält man als Aequivalenzwerth der Verwandlung, durch welche diese Wärmemenge mit ihren von Element zu Element steigenden Temperaturen erzeugt ist, das Integral

$$\int_{T_0}^T \frac{mcdT}{T},$$

und dieses Integral habe ich den *Verwandlungswerth* der von der gegebenen Anfangstemperatur an gerechneten Körperwärme genannt.

Wenn man den Verwandlungswerth der ganzen im Körper überhaupt vorhandenen Wärmemenge bestimmen wollte, so müsste man sich denken, der Körper werde vom *absoluten Nullpunkte* an bis zu der betrachteten absoluten Temperatur T erwärmt, und man müsste also in dem vorigen Integrale als untere Gränze 0 setzen. Dadurch würde, da das im Zähler stehende Product mc nicht Null werden kann, der Werth des Integrals unendlich gross werden. Es ist daher, wenn man einen endlichen Werth für das Integral erhalten will, nothwendig, von einer *endlichen* absoluten Temperatur als unterer Gränze auszugehen, und somit nicht den Verwandlungswerth der ganzen im Körper vorhandenen Wärme zu bestimmen, sondern nur den Verwandlungswerth derjenigen Wärmemenge, welche der Körper bei seiner gegenwärtigen Temperatur mehr besitzt, als bei jener zum Ausgangspunkte der Erwärmung gewählten Temperatur.

Die Ausführung der Integration wird durch Zuhülfenahme eines von mir gezogenen Schlusses sehr einfach. Ich habe nämlich aus Gründen, auf die ich hier nicht eingehen will, geschlossen, dass die wahre [Wärmecapacität] eines Körpers nicht nur von seiner Molecularanordnung, sondern auch von seiner Temperatur unabhängig sei. Man kann daher die wahre [Wärmecapacität] c zusammen mit der Masse m als Factor vor das Integralzeichen setzen, wodurch das Integral übergeht in:

$$mc \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = mc \log \frac{T}{T_0}.$$

Wenn man indessen diese letzte Vereinfachung auch noch nicht

als hinlänglich begründet zugeben, und vielmehr c noch als eine unbekannte Function der Temperatur betrachten wollte, so würde dadurch nur die Form des Ausdruckes für den Verwandlungswerth der Körperwärme etwas geändert werden, ohne dass der mit diesen Worten bezeichnete Begriff selbst eine wesentliche Aenderung erlitte.

Nach Einführung dieses neuen Begriffes kann man diejenigen Aenderungen, welche in der Vertheilung der Wärme von selbst eintreten können, sehr leicht und vollkommen scharf charakterisiren. Denkt man sich irgend einen Process, welcher so beschaffen ist, dass schliesslich keine anderen Verwandlungen übrig bleiben, als Wärmeübergänge zwischen Körpern von verschiedenen Temperaturen, indem alle sonstigen Verwandlungen, welche im Laufe des Processes etwa vor sich gehen, durch entgegengesetzte Verwandlungen, welche in demselben Prozesse vorkommen, wieder aufgehoben werden, so kann man von den Wärmeübergängen und der dadurch entstehenden Veränderung in der Vertheilung der Wärme folgenden allgemeinen Satz aussprechen. Die durch einen solchen Process in der Vertheilung der Wärme eintretende Aenderung kann nur von der Art sein, *dass die Summe der Verwandlungswerthe der Wärme in den betreffenden Körpern dadurch zunimmt oder, als Gränzfall, ungeändert bleibt*; aber nie von der Art, *dass die Summe der Verwandlungswerthe dadurch abnimmt*.

Wenn man in diesem Sinne das Resultat der oben betrachteten Operation prüft, bei welcher durch Wärme, die aus Dampf von 100° her stammt, eine Quantität Gas von 0° auf 120° erwärmt wird, so wird man finden, dass auch hier die Summe der Verwandlungswerthe der im Dampfe und im Gase enthaltenen Wärme zunimmt, und dass somit der Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen und der Grundsatz, aus welchem er abgeleitet ist, durch diese Operation nur bestätigt wird ¹⁾.

¹⁾ [Ich bedaure sehr, dass ich in ähnlicher Weise, wie ich mich früher gegen Hirn's Ansicht über den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie erklären musste, jetzt auch seinen Auseinandersetzungen über den zweiten Hauptsatz habe entgentreten müssen. Indessen bin ich davon überzeugt, dass niemand daran denken wird, Hirn aus dem von ihm erhobenen Einwande, welcher in der vorstehenden Abhandlung besprochen ist, einen Vorwurf zu machen.

Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, und Alles, was mit ihm zusammenhängt, ist viel schwerer verständlich, als der erste Haupt-

satz, und die Art, wie Hirn den betreffenden Grundsatz aufgefasst hat, ist, wie schon im Texte erwähnt wurde, in der That eine nahe liegende, so dass vermuthlich dieselbe Schwierigkeit auch schon Anderen aufgestossen ist. Unter diesen Umständen hatte der erhobene Einwand seine volle wissenschaftliche Berechtigung, und wenn ein Einwand dieser Art in so klarer und präciser Weise gemacht wird, wie es im vorliegenden Falle von Hirn durch Anführung jener sinnreich erdachten Operation geschehen ist, so kann das für die Wissenschaft nur nützlich sein, und es liegt darin ein nicht gering anzuschlagendes Verdienst. Dadurch, dass der scheinbare Widerspruch bestimmt und augenfällig dargelegt wird, wird die Auseinandersetzung des Gegenstandes sehr erleichtert, und es kann auf die Art der Vortheil erreicht werden, dass eine Schwierigkeit, welche sonst vielleicht noch zu manchen Missverständnissen Veranlassung geben, und wiederholte längere Discussionen nöthig machen würde, mit einem Male und für immer beseitigt wird. 1864.]

ABHANDLUNG VIII.

Ueber die Concentration von Wärme- und Lichtstrahlen und die Gränzen ihrer Wirkung.

Vorgetragen in der Züricher naturforschenden Gesellschaft am 22. Juni 1863;
abgedruckt in Pogg. Ann. Januarheft 1864, Bd. CXXI, S. 1.

Bei der Behandlung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie bin ich davon ausgegangen, dass zwischen dem Wärmeübergange aus einem wärmeren in einen kälteren Körper und demjenigen aus einem kälteren in einen wärmeren Körper der Unterschied stattfindet, dass der letztere nicht, wie der erstere, von selbst geschehen kann. Wenn man diesen Unterschied zwischen den beiden Arten von Wärmeübergängen als im Voraus feststehend annimmt, so kann man daraus beweisen, dass ein ganz entsprechender Unterschied auch zwischen der Verwandlung aus Arbeit in Wärme und der Verwandlung aus Wärme in Arbeit bestehen muss, dass nämlich die Wärme sich nicht von selbst in Arbeit verwandeln kann, sondern dass dazu immer eine gleichzeitig stattfindende andere Veränderung nöthig ist, welche als Compensation dient, während dagegen die umgekehrte Verwandlung aus Arbeit in Wärme ohne Compensation vor sich gehen kann.

In diesen Sätzen, (welche sich in gleicher Weise noch auf einen dritten, auf die Zustandsänderungen der Körper bezüglichen Vorgang ausdehnen lassen, worauf ich aber hier nicht eingehen

will), drückt sich eine allgemein in der Natur obwaltende Tendenz zu Veränderungen in einem bestimmten Sinne aus. Wendet man dieses auf das Weltall im Ganzen an, so gelangt man zu einer eigenthümlichen Schlussfolgerung, auf welche zuerst W. Thomson aufmerksam machte ¹⁾, nachdem er die Abänderung, welche ich mit dem Carnot'schen Satze vorgenommen hatte, als richtig anerkannt, und sich meiner Auffassung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie angeschlossen hatte. Wenn nämlich im Weltall fortwährend Fälle der Art vorkommen, wo Bewegungen, welche grösseren Massen innewohnen, und welche durch Arbeit von Naturkräften entstanden sind, oder doch, falls wir die Entstehung der Bewegungen nicht kennen, als durch Arbeit entstanden gedacht werden können, sich durch Reibung oder andere der Reibung ähnliche Bewegungshindernisse in Wärme, d. h. in Bewegungen der kleinsten Theilchen umsetzen; und wenn ferner die Wärme stets das Bestreben zeigt, ihre Vertheilung in der Weise zu ändern, dass dadurch die bestehenden Temperaturdifferenzen ausgeglichen werden, so muss sich das Weltall allmählich mehr und mehr dem Zustande nähern, wo die Kräfte keine neuen Bewegungen mehr hervorbringen können, und keine Temperaturdifferenzen mehr existiren.

Durch diese Schlussfolgerung wurde Rankine zu einem Aufsatze veranlasst, welcher den Titel führt: „*On the Reconcentration of the Mechanical Energy of the Universe*;²⁾“ und worin die Frage behandelt ist, ob nicht im Gegensatze zu jenen Vorgängen, durch welche die mechanische Energie immer mehr zerstreut wird, auch ein Process von der umgekehrten Wirkung denkbar sei, durch welchen die mechanische Energie wieder concentrirt und in einzelnen Massen angehäuft werden könne.

Nachdem Rankine davon gesprochen hat, dass in mannichfacher Weise durch Arbeit von Naturkräften Wärme entstehen könne, und die Wärme sich in den Körpern immer mehr zu verbreiten und dadurch die bestehenden Temperaturdifferenzen auszugleichen suche, und hinzugefügt hat, dass die in den Körpern vorhandene Wärme auch das Bestreben habe, sich in strahlende Wärme zu verwandeln, so dass die Weltkörper fort und fort mehr

¹⁾ *Phil. Mag. Ser. IV, Vol. IV, p. 304.*

²⁾ *Phil. Mag. Ser. IV, Vol. IV, p. 358.*

von ihrer Wärme an den den Weltenraum ausfüllenden Aether verlieren, fährt er fort: ¹⁾)

„Es möge nun angenommen werden, dass nach allen Richtungen, rund um die sichtbare Welt, das interstellare Medium (der Aether) Gränzen habe, jenseit deren sich ein leerer Raum befinde.“

„Wenn diese Voraussetzung richtig ist, dann wird die strahlende Wärme der Welt, indem sie jene Gränzen erreicht, total reflectirt und schliesslich in Brennpuncten wieder concentrirt werden. Die Intensität der Wärme, welche man in jedem dieser Brennpuncte zu erwarten hat, mag so gross sein, dass, wenn ein Stern (zu einer Zeit, wo er schon eine erloschene Masse von trägen Verbindungen wäre) im Laufe seiner Bewegungen in jenen Raum käme, er in Dampf verwandelt und in seine Elemente aufgelöst würde. Auf diese Weise würde ein Reservoir von chemischer Kraft auf Kosten einer entsprechenden Menge von strahlender Wärme reproducirt.“

„Es ergibt sich hieraus, dass, obwohl nach dem, was man von der bekannten Welt sehen kann, sie einem solchen Endzustande zuzustreben scheint, wo alle physische Energie in der Form von strahlender Wärme gleichmässig zerstreut ist, die Sterne erloschen sind, und alle Naturerscheinungen aufgehört haben, dennoch die Welt, wie sie geschaffen ist, möglicher Weise in sich selbst die Mittel besitzen kann, ihre physischen Energien wieder zu concentriren und ihre Thätigkeit und ihr Leben wieder zu erneuern.“

Hiernach scheint Rankine die Ansicht zu haben, es sei möglich, die Wärmestrahlen durch Reflexion in solcher Weise zu concentriren, dass in dem dadurch entstehenden Brennpuncte ein Körper zu einer höheren Temperatur erhitzt werden könne, als die Körper haben, welche die Strahlen aussenden. Wenn diese Ansicht richtig wäre, so müsste der von mir als Grundsatz angenommene Satz, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, falsch sein, und der mit Hülfe dieses Grundsatzes geführte Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie wäre somit zu verwerfen.

Da ich wünschte, den Grundsatz gegen jeden Zweifel dieser

¹⁾ A. a. O. p. 360.

Art zu sichern, und da die Concentration der Wärmestrahlen, mit welcher auch diejenige der Lichtstrahlen in unmittelbarem Zusammenhange steht, ein Gegenstand ist, welcher, auch abgesehen von jener speciellen Frage, in vieler Beziehung Interesse darbietet, so habe ich die Gesetze, denen die Strahlenconcentration unterworfen ist, und den Einfluss, welchen sie auf den unter den Körpern stattfindenden Strahlenaustausch haben kann, einer näheren mathematischen Untersuchung unterworfen, deren Resultate ich im Folgenden mittheilen will.

I. Grund, weshalb die bisherige Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung zweier Flächen für den vorliegenden Fall nicht ausreicht.

§. 1. Wenn zwei Körper sich in einem für Wärmestrahlen durchdringlichen Mittel befinden, so senden sie einander durch Strahlung Wärme zu. Von den Strahlen, welche auf einen Körper fallen, wird im Allgemeinen ein Theil absorbirt, während ein anderer theils reflectirt, theils durchgelassen wird, und es ist bekannt, dass das Absorptionsvermögen mit dem Emissionsvermögen in einem einfachen Zusammenhange steht. Da es sich für uns jetzt nicht darum handelt, die Unterschiede und die Gesetzmässigkeiten, welche in dieser Beziehung stattfinden, zu untersuchen, so wollen wir einen einfachen Fall annehmen, nämlich den, wo die betrachteten Körper von der Art sind, dass sie alle Strahlen, welche auf sie fallen, sofort an der Oberfläche, oder in einer so dünnen Schicht, dass man die Dicke vernachlässigen kann, vollständig absorbiren. Solche Körper hat Kirchhoff in seiner bekannten ausgezeichneten Abhandlung über das Verhältniss zwischen Emission und Absorption ¹⁾ *vollkommen schwarze* Körper genannt.

Körper dieser Art haben auch das grösstmögliche Emissionsvermögen, und es war früher schon als sicher angenommen, dass die Stärke ihrer Emission nur von ihrer Temperatur abhängt, so dass alle vollkommen schwarzen Körper bei gleicher Temperatur von gleich grossen Stücken ihrer Oberflächen gleich viel Wärme ausstrahlen. Da nun die Strahlen, welche ein Körper aussendet, nicht gleichartig, sondern der Farbe nach verschieden sind, so

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. CIX, S. 275.

muss man die Emission in Bezug auf die verschiedenen Farben besonders betrachten, und Kirchhoff hat den obigen Satz dahin erweitert, dass vollkommen schwarze Körper von gleicher Temperatur nicht nur im Allgemeinen, sondern auch von jeder Strahlengattung im Besonderen, gleich viel aussenden. Da auch diese Unterschiede bei unserer Untersuchung nicht in Betracht kommen sollen, so wollen wir im Folgenden immer voraussetzen, dass wir es nur mit einer bestimmten Strahlengattung, oder, genauer ausgedrückt, mit Strahlen, deren Wellenlängen nur innerhalb eines unendlich kleinen Intervalls variiren, zu thun haben. Da dasjenige, was von dieser Strahlengattung gilt, in entsprechender Weise auch von jeder anderen Strahlengattung gelten muss, so lassen sich die Resultate, welche für homogene Wärme gefunden sind, ohne Schwierigkeit auch auf solche Wärme ausdehnen, die verschiedene Strahlengattungen gemischt enthält.

Ebenso wollen wir, um unnöthige Complicationen zu vermeiden, von Polarisationserscheinungen absehen und annehmen, dass wir es nur mit unpolarisirten Strahlen zu thun haben. In welcher Weise bei derartigen Betrachtungen die Polarisation zu berücksichtigen ist, ist von Helmholtz und Kirchhoff auseinandergesetzt.

§. 2. Seien nun irgend zwei Flächen s_1 und s_2 , als Oberflächen vollkommen schwarzer Körper von gleicher Temperatur gegeben, und auf ihnen die Elemente ds_1 und ds_2 zur Betrachtung ausgewählt, um die Wärmemengen, welche dieselben sich gegenseitig durch Strahlung zusenden, zu bestimmen und unter einander zu vergleichen. Wenn das Mittel, welches die Körper umgiebt und den Zwischenraum zwischen ihnen ausfüllt, gleichförmig ist, so dass die Strahlen sich einfach geradlinig von der einen Fläche zur anderen fortpflanzen, so ist leicht zu sehen, dass die Wärmemenge, welche das Element ds_1 nach ds_2 sendet, ebenso gross sein muss, wie die, welche ds_2 nach ds_1 sendet. Ist dagegen das Mittel, welches die Körper umgiebt, nicht gleichförmig, sondern finden Verschiedenheiten statt, welche Brechungen und Reflexionen der Strahlen veranlassen, so ist der Vorgang weniger einfach, und es bedarf einer eingehenderen Betrachtung, um sich davon zu überzeugen, ob auch in diesem Falle jene vollkommene Reciprocität stattfindet.

Diese Betrachtung ist in sehr eleganter Weise von Kirch-

hoff ausgeführt, und ich will sein Resultat, so weit es sich auf den Fall bezieht, wo die Strahlen auf ihrem Wege von dem einen Elemente zum anderen keine Schwächung erleiden, wo also die vorkommenden Brechungen und Reflexionen ohne Verlust geschehen und die Fortpflanzung ohne Absorption stattfindet, hier kurz anführen. Dabei werde ich mir nur in der Bezeichnung und in der Wahl der Coordinatensysteme zur besseren Uebereinstimmung mit dem Folgenden einige Aenderungen erlauben.

Wenn zwei Punkte gegeben sind, so kann von den unendlich vielen Strahlen, welche der eine Punkt aussendet, im Allgemeinen nur einer nach dem anderen Punkte gelangen, oder, falls durch Brechungen oder Reflexionen bewirkt wird, dass mehrere Strahlen in dem anderen Punkte zusammentreffen, so ist es doch im Allgemeinen nur eine beschränkte Anzahl von getrennten Strahlen, deren jeden man besonders betrachten kann ¹⁾. Der Weg eines solchen von dem einen Punkte zum anderen gelangenden Strahles ist dadurch bestimmt, dass die Zeit, welche der Strahl auf diesem Wege gebraucht, verglichen mit den Zeiten, welche er auf allen anderen nahe liegenden Wegen zwischen denselben beiden Punkten gebrauchen würde, ein Minimum ist. Dieses Minimum der Zeit ist, wenn man in solchen Fällen, wo mehrere getrennte Strahlen vorkommen, einen einzelnen zur Betrachtung ausgewählt hat, durch die Lage der beiden Punkte bestimmt, und wir wollen es, wie Kirchhoff, mit T bezeichnen.

Indem wir nun zu den beiden Flächenelementen ds_1 und ds_2

¹⁾ Die Ausdrucksweise, dass ein *Punkt* unendlich viele Strahlen aussende, könnte vielleicht im streng mathematischen Sinne als ungenau bezeichnet werden, da die Aussendung von Wärme oder Licht nur von einer *Fläche* und nicht von einem *mathematischen Punkte* geschehen kann. Es würde darnach genauer sein, die Aussendung von Wärme oder Licht, statt auf den betrachteten Punkt selbst, vielmehr auf ein bei ihm befindliches Flächenelement zu beziehen. Da indessen schon der Begriff eines Strahles nur eine mathematische Abstraction ist, so kann man, ohne Furcht vor Missverständnissen, die Vorstellung beibehalten, dass von jedem Punkte einer Fläche unendlich viele Strahlen ausgehen. Wenn es sich darum handelt, die Wärme oder das Licht, welche eine Fläche ausstrahlt, der *Quantität* nach zu bestimmen, so versteht es sich von selbst, dass dabei die Grösse der Fläche mit in Betracht kommt, und dass, wenn man die Fläche in Elemente zerlegt, diese Elemente nicht Punkte, sondern unendlich kleine Flächen sind, deren Grösse in derjenigen Formel, welche die von einem Flächenelemente ausgestrahlte Wärme- oder Lichtmenge darstellen soll, als *Factor* vorkommen muss.

zurückkehren, wollen wir uns in einem Punkte jedes Elementes eine Tangentialebene an die betreffende Fläche gelegt denken, und die Elemente ds_1 und ds_2 als Elemente dieser Ebenen betrachten. In jeder dieser Ebenen führen wir ein beliebiges rechtwinkliges Coordinatensystem ein, welches in der einen x_1, y_1 , und in der anderen x_2, y_2 heisse¹⁾. Nehmen wir nun in jeder Ebene einen Punkt, so ist die Zeit T , welche der Strahl gebraucht, um vom einen Punkte zum anderen zu gelangen, wie oben gesagt, durch die Lage der beiden Punkte bestimmt, und sie ist somit als eine Function der vier Coordinaten der beiden Punkte zu betrachten.

Dieses vorausgesetzt gilt für die Wärmemenge, welche das Element ds_1 dem Elemente ds_2 während der Zeiteinheit zusendet, nach Kirchhoff folgender Ausdruck²⁾:

$$\frac{e_1}{\pi} \left(\frac{d^2 T}{dx_1 dx_2} \cdot \frac{d^2 T}{dy_1 dy_2} - \frac{d^2 T}{dx_1 dy_2} \cdot \frac{d^2 T}{dy_1 dx_2} \right) ds_1 ds_2,$$

worin π die bekannte Zahl ist, welche das Verhältniss der Kreisperipherie zum Durchmesser ausdrückt, und e_1 die Stärke der Emission der Fläche s_1 an der Stelle, wo das Element ds_1 liegt, bedeutet, in der Weise, dass $e_1 ds_1$ die ganze Wärmemenge darstellt, welche das Element ds_1 während der Zeiteinheit ausstrahlt.

Um die Wärmemenge auszudrücken, welche umgekehrt das Element ds_2 dem Elemente ds_1 zusendet, braucht man in dem vorigen Ausdrücke nur an die Stelle von e_1 die Grösse e_2 , die Stärke der Emission der Fläche s_2 , zu setzen. Alles Uebrige bleibt ungeändert, weil es in Bezug auf beide Elemente symmetrisch ist, denn die Zeit T , welche ein Strahl braucht, um den Weg zwischen zwei Punkten der beiden Elemente zu durchlaufen, ist dieselbe, mag der Strahl sich in der einen oder in der entgegengesetzten Richtung bewegen. Nimmt man nun an, dass die Flächen, unter der Voraussetzung gleicher Temperatur, gleich viel Wärme ausstrahlen, dass also $e_1 = e_2$ ist, so ist hiernach die Wärmemenge, welche das Element ds_1 nach ds_2 sendet, ebenso gross, wie die, welche ds_2 nach ds_1 sendet.

¹⁾ Kirchhoff hat zwei Ebenen, welche auf den Strahlenrichtungen, wie sie in der Nähe der Elemente stattfinden, senkrecht sind, angenommen, und in diese Ebenen hat er die Coordinatensysteme gelegt, und zugleich die Flächenelemente auf diese Ebenen projicirt.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. CIX, S. 286.

§. 3. Es wurde vorher gesagt, zwischen zwei gegebenen Punkten sei im Allgemeinen nur ein Strahl oder eine beschränkte Anzahl getrennter Strahlen möglich. In besonderen Fällen aber kann es vorkommen, dass *unendlich viele* Strahlen, welche von dem einen Punkte ausgehen und entweder einen in einer Fläche liegenden Winkel, oder auch einen ganzen körperlichen Winkel oder einen Kegelraum ausfüllen, sich in dem anderen Punkte wieder vereinigen. Dasselbe gilt natürlich von den Lichtstrahlen ebenso, wie von den Wärmestrahlen, und man pflegt in der Optik einen solchen Punkt, wo sämtliche Strahlen, die ein gegebener Punkt innerhalb eines gewissen Kegelraumes aussendet, sich wieder vereinigen, das *Bild* des gegebenen Punktes zu nennen, oder, da bei umgekehrter Strahlenrichtung auch der erste Punkt das Bild des zweiten ist, so nennt man beide Punkte zwei *conjugirte Brennpunkte*. Wenn das, was hier von zwei einzelnen Punkten gesagt ist, von den sämtlichen Punkten zweier Flächen gilt, so dass jeder Punkt der einen Fläche der conjugirte Brennpunkt eines Punktes der anderen Fläche ist, so nennt man die eine Fläche das optische Bild der anderen.

Es fragt sich nun, wie zwischen den Elementen zweier solcher Flächen der Strahlenaustausch stattfindet, ob da auch die obige Reciprocität besteht, dass bei gleicher Temperatur jedes Element der einen Fläche einem Elemente der anderen gerade so viel Wärme zusendet, als es von jenem zurück erhält, und dass daher ein Körper den anderen nicht zu einer höheren Temperatur, als seiner eigenen, erwärmen kann, oder ob in solchen Fällen durch die Concentration der Strahlen die Möglichkeit gegeben ist, dass ein Körper einen anderen zu einer höheren Temperatur erwärmen kann, als er selbst hat.

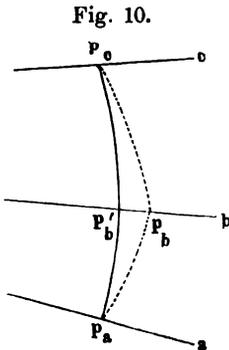
Auf diesen Fall ist der Kirchhoff'sche Ausdruck nicht direct anwendbar. Ist nämlich die Fläche s_2 ein optisches Bild der Fläche s_1 , so vereinigen sich alle Strahlen, welche ein Punkt p_1 der Fläche s_1 innerhalb eines gewissen Kegelraumes aussendet, in einem bestimmten Punkte p_2 der Fläche s_2 , und alle anderen umliegenden Punkte der Fläche s_2 erhalten von jenem Punkte p_1 keine Strahlen. Es sind also, wenn die Coordinaten x_1, y_1 des Punktes p_1 gegeben sind, die Coordinaten x_2, y_2 des Punktes p_2 nicht mehr willkürlich, sondern sie sind gleich mit bestimmt; und ebenso, wenn die Coordinaten x_2, y_2 gegeben sind, so sind die Coordinaten x_1, y_1 gleich mit bestimmt. Ein Differentialcoefficient

von der Form $\frac{d^2 T}{dx_1 dx_2}$, worin bei der Differentiation nach x_1 die Coordinate x_1 als veränderlich betrachtet wird, während die zweite Coordinate y_1 desselben Punctes und die beiden Coordinaten x_2 und y_2 des anderen Punctes als constant vorausgesetzt werden, und ebenso bei der Differentiation nach x_2 die Coordinate x_2 als veränderlich gilt, während y_2 , x_1 und y_1 constant sind, kann demnach keine reelle Grösse von endlichem Werthe sein.

Es muss daher für diesen Fall ein Ausdruck von etwas anderer Form, als der Kirchhoff'sche, abgeleitet werden, und zu diesem Zwecke mögen zunächst einige Betrachtungen ähnlicher Art, wie die, welche Kirchhoff zu seinem Ausdrücke geführt haben, folgen.

II. Bestimmung zusammengehöriger Puncte und zusammengehöriger Flächenelemente in drei von den Strahlen durchschnittenen Ebenen.

§. 4. Es seien drei Ebenen a , b , c gegeben, von denen b zwischen a und c liege (Fig. 10). In jeder derselben führe man ein rechtwinkliges Coordinatensystem ein, welche mit $x_a, y_a; x_b, y_b$ und x_c, y_c bezeichnet seien. Wenn nun in der Ebene a ein Punct p_a , und in der Ebene b ein Punct p_b gegeben ist, und man betrachtet den Strahl, welcher von dem einen zum anderen geht, so hat man zur Bestimmung des Weges, welchen dieser Strahl nimmt, die Bedingung, dass die Zeit, welche der Strahl auf diesem Wege braucht, unter den Zeiten, welche er auf allen anderen nahe liegenden Wegen gebrauchen würde,



ein Minimum ist. Dieses Minimum der Zeit, welches als Function der Coordinaten der Puncte p_a und p_b , also als Function der vier Grössen x_a, y_a, x_b, y_b zu betrachten ist, heisse T_{ab} . Ebenso sei T_{ac} die Zeit des Strahles zwischen zwei Puncten p_a und p_c in den Ebenen a und c , und T_{bc} die Zeit des Strahles zwischen zwei Puncten p_b und p_c in den Ebenen b und c . T_{ac} ist als Function der vier Grössen x_a, y_a, x_c, y_c , und T_{bc} als Function der vier Grössen x_b, y_b, x_c, y_c anzusehen.

Da nun ein Strahl, welcher durch zwei Ebenen geht, im Allgemeinen auch die dritte Ebene schneidet, so haben wir für jeden Strahl drei Durchschnittspuncte, welche in solcher Beziehung zu einander stehen, dass durch zwei derselben im Allgemeinen der dritte bestimmt ist. Die Gleichungen, welche zu dieser Bestimmung dienen können, lassen sich nach der obigen Bedingung leicht aufstellen.

Wir wollen zunächst annehmen, die Puncte p_a und p_c (Fig. 10) in den Ebenen a und c seien im Voraus gegeben, dagegen der Punct, wo der Strahl die Zwischenebene b schneidet, und welchen wir zum Unterschiede von anderen in der Ebene b gelegenen Puncten mit p'_b bezeichnen wollen, sei noch unbekannt. Dann wählen wir in dieser Ebene einen beliebigen Punct p_b und betrachten zwei Strahlen, die wir Hilfsstrahlen nennen wollen, deren einer von p_a nach p_b , und der andere von p_b nach p_c geht. In der Fig. 10 sind die Hilfsstrahlen punctirt gezeichnet, während der Hauptstrahl, um den es sich eigentlich handelt, welcher direct von p_a nach p_c geht, voll ausgezogen ist ¹⁾. Nennen wir, dem Vorigen entsprechend, die Zeiten der beiden Hilfsstrahlen T_{ab} und T_{bc} , und bilden die Summe $T_{ab} + T_{bc}$, so ist der Werth dieser Summe von der Lage des gewählten Punctes p_b abhängig, und die Summe ist daher, sofern die Puncte p_a und p_c als gegeben vorausgesetzt werden, als eine Function der Coordinaten x_b, y_b des Punctes p_b zu betrachten. Unter allen Werthen, welche diese Summe annehmen kann, wenn man dem Puncte p_b verschiedene Lagen in der Nähe des Punctes p'_b giebt, muss nun derjenige, welchen man erhält, wenn man p_b mit p'_b zusammenfallen lässt, und dadurch bewirkt, dass die beiden Hilfsstrahlen Theile des direct von p_a nach p_c gehenden Strahles werden, ein *Minimum* sein. Demnach erhält man zur Bestimmung der Coordinaten dieses Punctes p'_b folgende zwei Bedingungsgleichungen:

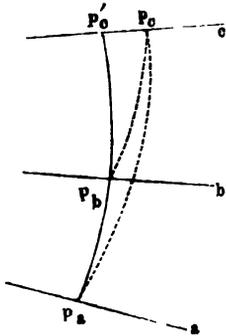
$$(1) \quad \frac{d(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b} = 0; \quad \frac{d(T_{ab} + T_{bc})}{dy_b} = 0.$$

¹⁾ In der Figur sind die Wege der Strahlen etwas gekrümmt gezeichnet. Dadurch soll nur angedeutet werden, dass der Weg, welchen ein Strahl zwischen zwei gegebenen Puncten zurücklegt, nicht einfach die zwischen den beiden Puncten gezogene gerade Linie zu sein braucht, sondern dass durch Brechungen oder Reflexionen ein anderer Weg entstehen kann, welcher entweder eine aus mehreren Geraden bestehende gebrochene Linie ist, oder auch, wenn das Mittel, in welchem der Strahl sich fortpflanzt, sich nicht plötzlich, sondern allmählich ändert, eine gekrümmte Linie sein kann.

Da die Grössen T_{ab} und T_{bc} ausser den Coordinaten x_b, y_b des vorher als unbekannt betrachteten Punctes auch die Coordinaten x_a, y_a und x_c, y_c der vorher als gegeben vorausgesetzten Punkte enthalten, so kann man die beiden vorigen Gleichungen, nachdem sie einmal aufgestellt sind, einfach als zwei Gleichungen zwischen den sechs Coordinaten der drei Puncte, in welchen die drei Ebenen von einem Strahle getroffen werden, ansehen. Diese Gleichungen lassen sich daher nicht blos dazu anwenden, die Coordinaten des in der Mittelebene gelegenen Punctes aus den Coordinaten der beiden anderen Puncte zu bestimmen, sondern können allgemein dazu dienen, irgend zwei der sechs Coordinaten aus den vier übrigen zu bestimmen.

Nun wollen wir ferner annehmen, die beiden Puncte p_a und p_b (Fig. 11), wo der Strahl die beiden Ebenen a und b schneidet,

Fig. 11.



seien im Voraus gegeben, dagegen der Punct, wo er die Ebene c trifft, und welchen wir zum Unterschiede von anderen in der Ebene c gelegenen Puncten wieder mit p'_c bezeichnen wollen, sei noch unbekannt. Dann wählen wir in der Ebene c einen beliebigen Punct p_c , und betrachten zwei Hilfsstrahlen, deren einer von p_a nach p_c , und der andere von p_b nach p_c geht. In der Fig. 11 sind sie wieder punctirt gezeichnet, während der Hauptstrahl voll ausgezogen ist. Nennen wir die Zeiten der beiden Hilfsstrahlen T_{ac}

und T_{bc} , und bilden die Differenz $T_{ac} - T_{bc}$, so ist der Werth dieser Differenz abhängig von der Lage des in der Ebene c gewählten Punctes p_c . Unter den verschiedenen Werthen, welche man erhält, wenn man dem Puncte p_c verschiedene Lagen in der Nähe des Punctes p'_c giebt, muss nun derjenige, welchen man erhält, wenn man p_c mit p'_c zusammenfallen lässt, ein *Maximum* sein.

In diesem Falle schneidet nämlich der von p_a nach p_c gehende Strahl die Ebene b in dem gegebenen Puncte p_b , und er besteht daher aus den beiden Strahlen, welche von p_a nach p_b und von p_b nach p_c gehen. Demnach kann man setzen:

$$T_{ac} = T_{ab} + T_{bc}$$

und daraus ergibt sich für die fragliche Differenz in diesem speciellen Falle die Gleichung:

$$T_{ac} - T_{bc} = T_{ab}.$$

Fällt dagegen der Punct p_c nicht mit p'_c zusammen, dann fällt auch der von p_a nach p_c gehende Strahl nicht mit den beiden Strahlen, welche von p_a nach p_b und von p_b nach p_c gehen, zusammen, und da der directe Strahl zwischen p_a und p_c die kürzeste Zeit braucht, so muss sein:

$$T_{ac} < T_{ab} + T_{bc},$$

und demnach hat man für die fragliche Differenz im Allgemeinen die Beziehung:

$$T_{ac} - T_{bc} < T_{ab}.$$

Die Differenz $T_{ac} - T_{bc}$ ist somit im Allgemeinen kleiner, als in jenem speciellen Falle, wo der Punct p_c in der Fortsetzung des von p_a nach p_b gehenden Strahles liegt, und jener specielle Werth der Differenz bildet somit ein Maximum ¹⁾. Daraus ergeben sich wieder zwei Bedingungsgleichungen, welche lauten:

$$(2) \quad \frac{d(T_{ac} - T_{bc})}{dx_c} = 0; \quad \frac{d(T_{ac} - T_{bc})}{dy_c} = 0.$$

Nimmt man endlich an, die Puncte p_b und p_c in den Ebenen b und c seien im Voraus gegeben, und dagegen der Punct, wo der Strahl die Ebene a trifft, noch unbekannt, so erhält man aus einer Betrachtung, welche ganz der vorigen entspricht, und welche ich daher nicht weiter ausführen will, die beiden Bedingungsgleichungen:

$$(3) \quad \frac{d(T_{ac} - T_{ab})}{dx_a} = 0; \quad \frac{d(T_{ac} - T_{ab})}{dy_a} = 0.$$

Auf diese Weise sind wir zu drei Paar Gleichungen gelangt, von denen jedes Paar dazu dienen kann, die gegenseitige Beziehung der drei Puncte, in welchen ein Strahl die drei Ebenen a , b , c schneidet, auszudrücken, so dass, wenn zwei der Puncte ge-

¹⁾ In der Abhandlung von Kirchhoff S. 285 steht von der dort betrachteten Grösse, welche im Wesentlichen der hier zuletzt betrachteten Differenz entspricht, nur mit dem Unterschiede, dass sie sich auf vier Ebenen statt auf drei bezieht, sie müsse ein *Minimum* sein. Es kann sein, dass diese Angabe nur auf einem Druckfehler beruht, und ohnehin würde eine Verwechslung zwischen Maximum und Minimum an jener Stelle ohne weitere Bedeutung sein, weil der Satz, welcher in den darauf folgenden Rechnungen benutzt wird, dass die Differentialcoëfficienten gleich Null sein müssen, für das Maximum und das Minimum gemeinsam gilt.

geben sind, der dritte gefunden werden kann, oder noch allgemeiner, wenn von den sechs Coordinaten der drei Punkte vier gegeben sind, die beiden anderen sich bestimmen lassen.

§. 5. Wir wollen nun folgenden Fall betrachten. In einer der drei Ebenen, z. B. in a , sei ein Punkt p_a gegeben, und in einer zweiten, z. B. in b , ein Flächenelement, welches wir ds_b nennen wollen. Wenn nun von p_a aus Strahlen nach den verschiedenen Punkten des Elementes ds_b gehen, und man denkt sich dieselben fortgesetzt, bis sie die dritte Ebene c schneiden, so treffen alle diese Strahlen die Ebene c im Allgemeinen auch in einem unendlich kleinen Flächenelemente, welches wir ds_c nennen wollen (s. Fig. 12). Es soll nun das Verhältniss zwischen den Flächenelementen ds_b und ds_c bestimmt werden.

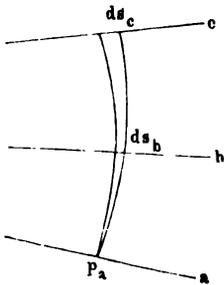
In diesem Falle sind von den sechs Coordinaten, welche bei jedem Strahle in Betracht kommen, (den Coordinaten der drei Punkte, in welchen der Strahl die drei Ebenen schneidet), zwei, nämlich x_a und y_a , im Voraus gegeben. Wenn dann für die Coordinaten x_b und y_b irgend welche Werthe angenommen werden, so sind dadurch im Allgemeinen die Coordinaten x_c und y_c gleich mit bestimmt. Man kann also in diesem Falle jede der Coordinaten x_c und y_c als eine Function der beiden Coordinaten x_b und y_b betrachten. Giebt man nun dem Flächenelemente ds_b in der Ebene b , dessen Gestalt willkürlich ist,

die Gestalt eines Rechteckes $dx_b dy_b$, und sucht zu jedem Punkte seines Umfanges den entsprechenden Punkt in der Ebene c , so erhält man hier ein unendlich kleines Parallelogramm, welches das entsprechende Flächenelement ds_c bildet. Die Grösse dieses Parallelogrammes wird, wie man sich durch einfache geometrische Betrachtungen überzeugen kann, abgesehen vom Vorzeichen, durch

$$\left(\frac{dx_c}{dx_b} \cdot \frac{dy_c}{dy_b} - \frac{dx_c}{dy_b} \cdot \frac{dy_c}{dx_b} \right) dx_b dy_b$$

dargestellt. Wir wollen den Umstand, dass wir bei der Bestimmung des Flächenelementes von dem positiven oder negativen Vorzeichen absehen und nur die absolute Grösse betrachten, da-

Fig. 12.



durch ausdrücken, dass wir vor den Differentialausdruck, welcher möglicher Weise positiv oder negativ werden kann, die Buchstaben *v. n.* (*valor numericus*) setzen. Dann können wir schreiben:

$$(4) \quad ds_c = v. n. \left(\frac{dx_c}{dx_b} \cdot \frac{dy_c}{dy_b} - \frac{dx_c}{dy_b} \cdot \frac{dy_c}{dx_b} \right) ds_b.$$

Um die Abhängigkeit der Coordinaten x_c und y_c von den Coordinaten x_b und y_b zu bestimmen, müssen wir eines der drei Paare von Gleichungen in §. 4 anwenden. Wir wollen dazu zuerst die Gleichungen (1) wählen. Wenn man diese beiden Gleichungen nach x_b und nach y_b differentiirt, indem man bedenkt, dass jede der mit T bezeichneten Grössen von den drei Paaren von Coordinaten $x_a, y_a; x_b, y_b; x_c, y_c$ zwei Paare enthält, welche durch die Indices angedeutet sind, und wenn man bei der Differentiation x_c und y_c als Functionen von x_b und y_b behandelt, während man x_a und y_a als constant voraussetzt, so erhält man folgende vier Gleichungen:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{(dx_b)^2} + \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dx_c} \cdot \frac{dx_c}{dx_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dy_c} \cdot \frac{dy_c}{dx_b} = 0 \\ \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b dy_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dx_c} \cdot \frac{dx_c}{dy_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dy_c} \cdot \frac{dy_c}{dy_b} = 0 \\ \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b dy_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dx_c} \cdot \frac{dx_c}{dx_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dy_c} \cdot \frac{dy_c}{dx_b} = 0 \\ \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{(dy_b)^2} + \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dx_c} \cdot \frac{dx_c}{dy_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dy_c} \cdot \frac{dy_c}{dy_b} = 0. \end{array} \right.$$

Wenn wir mit Hülfe dieser Gleichungen die vier Differentialcoefficienten $\frac{dx_c}{dx_b}, \frac{dx_c}{dy_b}, \frac{dy_c}{dx_b}, \frac{dy_c}{dy_b}$ bestimmen, und die gefundenen Werthe in die Gleichung (4) einsetzen, so erhalten wir die gesuchte Beziehung zwischen den Flächenelementen ds_b und ds_c . Um das Resultat, welches sich auf diese Weise ergibt, kürzer schreiben zu können, wollen wir folgende Zeichen einführen:

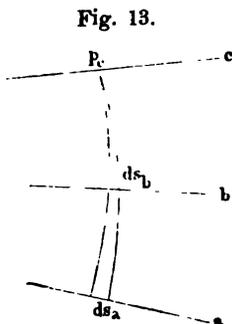
$$(6) \quad A = v. n. \left(\frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dx_c} \cdot \frac{dx_c}{dy_b dy_c} - \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dy_c} \cdot \frac{dy_c}{dy_b dx_c} \right)$$

$$(7) \quad E = v. n. \left\{ \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{(dx_b)^2} \cdot \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{(dy_b)^2} - \left[\frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b dy_b} \right]^2 \right\}.$$

Dann kann man die gesuchte Beziehung in folgender Gleichung schreiben:

$$(8) \quad \frac{ds_c}{ds_b} = \frac{E}{A}.$$

Nehmen wir nun in entsprechender Weise an, es sei in der Ebene c (Fig. 13) ein bestimmter Punkt p_c gegeben, und suchen in der Ebene a das Flächenelement ds_a , welches dem in der Ebene b gegebenen Elemente ds_b entspricht, so können wir das Resultat aus dem vorigen einfach dadurch ableiten, dass wir überall die Indices a und c vertauschen. Führen wir zur Abkürzung noch das Zeichen ein:

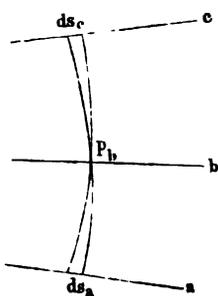


$$(9) \quad C = v. n. \left(\frac{d^2 T_{ab}}{dx_a dx_b} \cdot \frac{d^2 T_{ab}}{dy_a dy_b} - \frac{d^2 T_{ab}}{dx_a dy_b} \cdot \frac{d^2 T_{ab}}{dy_a dx_b} \right)$$

so kommt:

$$(10) \quad \frac{ds_a}{ds_b} = \frac{E}{C}.$$

Nehmen wir endlich an, es sei in der Ebene b ein bestimmter Punkt p_b gegeben (Fig. 14), und wählen in der Ebene a irgend ein Flächenelement ds_a und denken uns, von den verschiedenen Punkten dieses Elementes gehen Strahlen durch den Punkt p_b , welche wir uns bis zur Ebene c fortgesetzt denken; und suchen wir nun die Grösse des Flächenelementes ds_c , in welchem diese sämtlichen Strahlen die Ebene c treffen, so finden wir unter Anwendung der vorher eingeführten Zeichen:



$$(11) \quad \frac{ds_c}{ds_a} = \frac{C}{A}.$$

Man sieht hieraus, dass die beiden in diesem Falle zusammengehörigen Flächenelemente sich zu einander gerade so verhalten, wie die beiden Flächenelemente, welche man erhält, wenn in der Ebene b ein bestimmtes Element ds_b gegeben ist, und man dazu erst in der Ebene a und darauf in der Ebene c einen Punkt als

Ausgangspunct der Strahlen annimmt, und dann jedesmal in der dritten Ebene das dem Elemente ds_b entsprechende Flächenelement bestimmt.

§. 6. Bei den Rechnungen des vorigen Paragraphen ist unter den drei Paaren von Gleichungen des §. 4, welche dazu benutzt werden können, nur das erste angewandt. Man kann nun aber in derselben Weise die Rechnungen auch mit den beiden anderen Paaren (2) und (3) ausführen. Durch jedes Paar von Gleichungen gelangt man zu drei Grössen der Art, wie die vorher mit A , C und E bezeichneten, welche dazu dienen können, die Verhältnisse der Flächenelemente auszudrücken. Unter den neun Grössen, welche man auf diese Weise im Ganzen erhält, kommen aber dreimal je zwei vor, welche unter einander gleich sind, wodurch sich die Anzahl der Grössen auf sechs reducirt. Die Ausdrücke dieser sechs Grössen will ich hier der Vollständigkeit wegen zusammenstellen, obwohl drei davon schon früher mitgetheilt sind.

$$(I.) \left\{ \begin{aligned} A &= v. n. \left(\frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dx_c} \cdot \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dy_c} - \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dy_c} \cdot \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dx_c} \right) \\ B &= v. n. \left(\frac{d^2 T_{ac}}{dx_a dx_c} \cdot \frac{d^2 T_{ac}}{dy_a dy_c} - \frac{d^2 T_{ac}}{dx_a dy_c} \cdot \frac{d^2 T_{ac}}{dy_a dx_c} \right) \\ C &= v. n. \left(\frac{d^2 T_{ab}}{dx_a dx_b} \cdot \frac{d^2 T_{ab}}{dy_a dy_b} - \frac{d^2 T_{ab}}{dx_a dy_b} \cdot \frac{d^2 T_{ab}}{dy_a dx_b} \right) \\ D &= v. n. \left\{ \frac{d^2 (T_{ac} - T_{ab})}{(dx_a)^2} \cdot \frac{d^2 (T_{ac} - T_{ab})}{(dy_a)^2} - \left[\frac{d^2 (T_{ac} - T_{ab})}{dx_a dy_a} \right]^2 \right\} \\ E &= v. n. \left\{ \frac{d^2 (T_{ab} + T_{bc})}{(dx_b)^2} \cdot \frac{d^2 (T_{ab} + T_{bc})}{(dy_b)^2} - \left[\frac{d^2 (T_{ab} + T_{bc})}{dx_b dy_b} \right]^2 \right\} \\ F &= v. n. \left\{ \frac{d^2 (T_{ac} - T_{bc})}{(dx_c)^2} \cdot \frac{d^2 (T_{ac} - T_{bc})}{(dy_c)^2} - \left[\frac{d^2 (T_{ac} - T_{bc})}{dx_c dy_c} \right]^2 \right\} \end{aligned} \right.$$

Mit Hülfe dieser sechs Grössen kann man jedes Verhältniss zweier Flächenelemente durch drei verschiedene Brüche darstellen, wie es die folgende tabellarische Zusammenstellung zeigt.

$$(II.) \quad \begin{cases} \frac{ds_c}{ds_b} = \frac{E}{A} = \frac{A}{F} = \frac{C}{B} \\ \frac{ds_b}{ds_a} = \frac{C}{E} = \frac{B}{A} = \frac{D}{C} \\ \frac{ds_a}{ds_c} = \frac{A}{C} = \frac{F}{B} = \frac{B}{D} \end{cases}$$

Wie man leicht sieht, beziehen sich die drei Horizontalreihen auf die drei Fälle, wo entweder in der Ebene a , oder in c , oder in b ein bestimmter Punkt angenommen ist, durch den die Strahlen gehen müssen. Von den drei Verticalreihen der Brüche, welche die Verhältnisse der Flächenelemente darstellen, ist die erste aus den Gleichungen (1), die zweite aus den Gleichungen (2), und die dritte aus den Gleichungen (3) des §. 4 abgeleitet.

Da die drei Brüche, welche ein bestimmtes Verhältniss zweier Flächenelemente darstellen, unter einander gleich sein müssen, so erhält man zwischen den sechs Grössen, aus welchen die Brüche gebildet sind, folgende Gleichungen:

$$(12) \quad D = \frac{BC}{A}; \quad E = \frac{CA}{B}; \quad F = \frac{AB}{C}.$$

$$(13) \quad A^2 = EF; \quad B^2 = FD; \quad C^2 = DE.$$

Mit diesen sechs Grössen sind nun die weiteren Rechnungen anzustellen, und da jedes Verhältniss je zweier Flächenelemente durch drei verschiedene Brüche dargestellt ist, so hat man unter diesen die Wahl, und kann in jedem speciellen Falle den Bruch anwenden, welcher für diesen Fall der geeignetste ist.

III. Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung für den Fall, dass keine Concentration der Strahlen stattfindet.

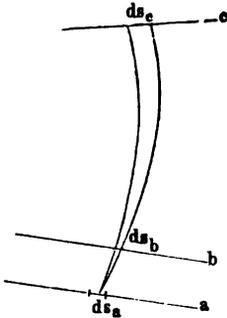
§. 7. Wir wollen zunächst denselben Fall betrachten, auf welchen der Kirchoff'sche Ausdruck sich bezieht, indem wir zu bestimmen suchen, wieviel Wärme zwei Flächenelemente sich gegenseitig zusenden, unter der Voraussetzung, dass jeder Punkt des einen Elementes von jedem Punkte des anderen einen Strahl und auch nur Einen Strahl, oder höchstens eine beschränkte An-

zahl von einzelnen Strahlen, die man gesondert betrachten kann, erhält.

Seien zwei Elemente ds_a und ds_c in den Ebenen a und c (Fig. 15) gegeben, so wollen wir zuerst die Wärme bestimmen, welche das Element ds_a dem Elemente ds_c zusendet.

Dazu denken wir uns die Mittelebene b parallel der Ebene a gelegt in einem Abstände ϱ , welchen wir als so klein voraus-

Fig. 15.



setzen, dass bei jedem von ds_a nach ds_c gehenden Strahle der Theil, welcher zwischen den Ebenen a und b liegt, als geradlinig, und das Mittel, welches er auf dieser Strecke durchläuft, als homogen anzusehen ist. Nehmen wir nun in dem Elemente ds_a irgend einen Punct, und betrachten das Strahlenbüschel, welches von diesem Puncte aus nach dem Elemente ds_c geht, so schneidet dieses die Ebene b in einem Elemente ds_b , dessen Grösse durch einen der drei in der obersten Horizontalreihe von (II.) stehenden Brüche

ausgedrückt werden kann. Wir wollen den letzten Bruch wählen, und erhalten dadurch die Gleichung:

$$(14) \quad ds_b = \frac{B}{C} ds_c$$

Die hierin vorkommende Grösse C lässt sich nun in diesem Falle wegen der eigenthümlichen Lage der Ebene b in eine besonders einfache Form bringen.

Es sei, wie es auch von Kirchhoff geschehen ist, das Coordinatensystem in b so gewählt, dass es dem Coordinatensysteme in der parallelen Ebene a vollkommen correspondirt. Nämlich die Anfangspuncte beider Coordinatensysteme sollen in einer auf beiden Ebenen senkrechten Geraden liegen, und die Coordinaten des einen Systemes sollen den entsprechenden des anderen Systemes parallel sein. Dann ist der Abstand r zwischen zwei in den beiden Ebenen liegenden Punkten mit den Coordinaten x_a, y_a und x_b, y_b bestimmt durch die Gleichung:

$$(15) \quad r = \sqrt{\varrho^2 + (x_b - x_a)^2 + (y_b - y_a)^2}$$

Denken wir uns nun einen Strahl von dem einen dieser Punkte nach dem anderen gehend, so wird die Länge seines Weges, da

die Fortpflanzung zwischen beiden Ebenen als geradlinig vorausgesetzt wird, einfach durch den Abstand r der beiden Punkte dargestellt, und wenn wir die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der Nähe der Ebene a , welche sich der Voraussetzung nach auf der Strecke bis zur Ebene b nicht merklich ändert, mit v_a bezeichnen, so ist die Zeit, welche der Strahl auf dieser Strecke gebraucht, bestimmt durch die Gleichung:

$$T_{ab} = \frac{r}{v_a}.$$

Demgemäss lässt sich der Ausdruck von C so schreiben:

$$C = v_a \cdot \frac{1}{v_a^2} \left(\frac{d^2 r}{dx_a dx_b} \cdot \frac{d^2 r}{dy_a dy_b} - \frac{d^2 r}{dx_a dy_b} \cdot \frac{d^2 r}{dy_a dx_b} \right).$$

Setzt man hierin für r seinen Werth aus (15), so kommt:

$$(16) \quad C = \frac{1}{v_a^2} \cdot \frac{\varrho^2}{r^4}.$$

Hierdurch geht die Gleichung (14) über in:

$$(17) \quad ds_b = v_a^2 \frac{r^4}{\varrho^2} B ds_c.$$

Bezeichnen wir noch den Winkel, welchen das betrachtete, von einem Punkte des Elementes ds_a ausgehende unendlich schmale Strahlenbüschel mit der auf dem Elemente errichteten Normale bildet, mit ϑ , so ist

$$\cos \vartheta = \frac{\varrho}{r},$$

und man kann daher der vorigen Gleichung auch folgende Form geben:

$$(18) \quad ds_b = \frac{v_a^2 r^2}{\cos^2 \vartheta} B ds_c.$$

§. 8. Nachdem die Grösse des Flächenelementes ds_b bestimmt ist, lässt sich auch die Wärmemenge, welche das Element ds_a dem Elemente ds_c zusendet, leicht ausdrücken.

Von jedem Punkte des Elementes ds_a geht nämlich nach ds_c ein unendlich schmales Strahlenbüschel, und die Kegelöffnungen der von den verschiedenen Punkten ausgehenden Büschel sind als gleich anzusehen. Die Grösse der Kegelöffnung eines solchen

Strahlenbüschels wird bestimmt durch die Grösse und Lage jenes Flächenelementes ds_b , in welchem der Kegel die Ebene b schneidet. Um diese Kegelöffnung geometrisch auszudrücken, denken wir uns um den betreffenden Punct, von dem die Strahlen ausgehen, mit dem Radius ρ eine Kugelfläche geschlagen, innerhalb deren wir die Fortpflanzung der Strahlen als geradlinig betrachten. Nennen wir dann das Flächenelement, in welchem diese Kugelfläche von dem Strahlenkegel geschnitten wird, $d\sigma$, so stellt der Bruch $\frac{d\sigma}{\rho^2}$ die Oeffnung des Kegels dar. Da nun das Flächenelement ds_b von der Spitze des Kegels um die Strecke r entfernt ist, und die auf ds_b errichtete Normale, welche mit der vorher erwähnten, auf ds_a errichteten parallel ist, mit dem unendlich schmalen Strahlenkegel den Winkel ϑ bildet, so hat man die Gleichung:

$$(19) \quad \frac{d\sigma}{\rho^2} = \frac{\cos \vartheta \cdot ds_b}{r^2},$$

und wenn man hierin für ds_b den in (18) gegebenen Ausdruck setzt, so kommt:

$$(20) \quad \frac{d\sigma}{\rho^2} = \frac{v_a^2}{\cos \vartheta} B ds_a.$$

Es kommt nun darauf an, zu bestimmen, wie gross derjenige Theil der von dem Elemente ds_a ausgesandten Wärme ist, welcher dieser unendlich schmalen Kegelöffnung entspricht, oder, mit anderen Worten, wie viel Wärme das Element ds_a durch jenes auf der Kugelfläche bestimmte Element $d\sigma$ sendet. Diese Wärmemenge ist erstens proportional der Grösse des ausstrahlenden Elementes ds_a , ferner proportional der Grösse der Kegelöffnung, also dem Bruche $\frac{d\sigma}{\rho^2}$, und endlich, nach dem bekannten Ausstrahlungsgesetze, proportional dem Cosinus des Winkels ϑ , welchen der unendlich schmale Strahlenkegel mit der Normale bildet. Man kann sie also ausdrücken durch das Product:

$$\varepsilon \cos \vartheta \frac{d\sigma}{\rho^2} ds_a,$$

worin ε ein von der Temperatur des Flächenelementes abhängiger Factor ist. Zur Bestimmung dieses Factors haben wir die Bedingung, dass die Wärmemenge, welche das Element ds_a im

Ganzen ausstrahlt, also der ganzen über der Ebene a befindlichen Halbkugel zustrahlt, gleich dem Producte $e_a ds_a$ sein muss, worin e_a die Stärke der Emission der Ebene a an der Stelle, wo das Element ds_a liegt, bedeutet. Man erhält also die Gleichung:

$$\frac{\varepsilon}{\rho^2} \int \cos \vartheta d\sigma = e_a,$$

worin die Integration über die Halbkugel auszudehnen ist, und daraus folgt:

$$\varepsilon \pi = e_a.$$

Wenn man den hierdurch bestimmten Werth von ε in den obigen Ausdruck einsetzt, so erhält man für die Wärmemenge, welche das Element ds_a durch $d\sigma$ sendet, die Formel:

$$\frac{e_a}{\pi} \cos \vartheta \frac{d\sigma}{\rho^2} ds_a.$$

In diese Formel hat man nun für den Bruch $\frac{d\sigma}{\rho^2}$ den oben gewonnenen und in Gleichung (20) angegebenen Werth zu setzen, um den gesuchten Ausdruck *der Wärmemenge, welche das Element ds_a dem Elemente ds_c zusendet*, zu erhalten, nämlich:

$$e_a v_a^2 \frac{B}{\pi} ds_a ds_c.$$

Sucht man in ganz derselben Weise *die Wärmemenge, welche umgekehrt das Element ds_c dem Elemente ds_a zusendet*, und bezeichnet dabei die Stärke der Emission der Ebene c an der Stelle, wo das Element ds_c liegt, mit e_c , und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strahlen in der Nähe des Elementes mit v_c , so findet man:

$$e_c v_c^2 \frac{B}{\pi} ds_a ds_c.$$

§. 9. Diese im vorigen Paragraphen gewonnenen Ausdrücke sind im Uebrigen gleich dem in §. 2 mitgetheilten Kirchhoff'schen Ausdrücke, nur darin unterscheiden sie sich von demselben, dass sie noch das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit als Factor enthalten, welches in Kirchhoff's Ausdrücke nicht vorkommt, indem Kirchhoff an der betreffenden Stelle nur von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit *im leeren Raume* spricht, und diese als Einheit nimmt. Da nun aber die Körper, deren gegen-

seitige Zustrahlung man betrachtet, sich möglicher Weise in verschiedenen Mitteln befinden können, in denen die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten verschieden sind, so ist für solche Fälle dieser Factor nicht unwesentlich, und sein Vorkommen führt sofort zu einem eigenthümlichen, theoretisch interessanten Schlusse.

Wie in §. 1 erwähnt wurde, nahm man bisher an, dass bei vollkommen schwarzen Körpern die Stärke der Emission nur von der Temperatur abhängt, so dass also zwei solche Körper bei gleicher Temperatur von gleichen Stücken ihrer Oberflächen gleich viel Wärme ausstrahlen. Dass die Natur des umgebenden Mittels auch einen Einfluss auf die Stärke der Ausstrahlung haben könne, ist meines Wissens noch nirgends zur Sprache gebracht. Da nun aber in den beiden obigen Ausdrücken für die gegenseitige Zustrahlung zweier Elemente ein Factor vorkommt, der von der Natur des Mittels abhängt, so ist dadurch die Nothwendigkeit, das Mittel zu berücksichtigen, und zugleich die Möglichkeit, seinen Einfluss zu bestimmen, gegeben.

Wenn man aus jenen beiden Ausdrücken ein Verhältniss bildet, und dann denjenigen Factor, welcher in beiden Gliedern gemeinsam vorkommt, nämlich $\frac{B}{\pi} ds_a ds_c$, forthebt, so ergibt sich, dass die Wärmemenge, welche das Element ds_a dem Elemente ds_c zusendet, sich zu derjenigen, welche das Element ds_c dem Elemente ds_a zusendet, verhält wie

$$e_a v_a^2 : e_c v_c^2.$$

Wollte man nun annehmen, dass bei gleicher Temperatur die Ausstrahlung unbedingt gleich sei, auch wenn die den beiden Elementen angränzenden Mittel verschieden sind, so müsste man für gleiche Temperatur $e_a = e_c$ setzen, und es würden dann die Wärmemengen, welche sich beide Elemente gegenseitig zustrahlen, nicht gleich sein, sondern sich wie $v_a^2 : v_c^2$ verhalten. Daraus würde folgen, dass zwei Körper, welche sich in verschiedenen Mitteln befinden, z. B. der eine in Wasser und der andere in Luft, durch gegenseitige Zustrahlung nicht ihre Temperaturen auszugleichen suchen, sondern dass der eine den anderen durch Zustrahlung zu einer höheren Temperatur erwärmen könnte, als er selbst hat.

Gesteht man dagegen jenen von mir als Grundsatz hingestellten Satz, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, ganz allgemein als

richtig zu, so muss man die gegenseitige Zustrahlung zweier vollkommen schwarzer Flächenelemente von gleicher Temperatur als gleich betrachten, und somit setzen:

$$(21) \quad e_a v_a^2 = e_c v_c^2.$$

Daraus folgt die Proportion:

$$(22) \quad e_a : e_c = v_c^2 : v_a^2,$$

oder auch, da das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten gleich dem umgekehrten Verhältnisse der Brechungscoefficienten der beiden Mittel ist, welche wir mit n_a und n_c bezeichnen wollen, die Proportion:

$$(23) \quad e_a : e_c = n_a^2 : n_c^2.$$

Hiernach ist also *die Ausstrahlung vollkommen schwarzer Körper bei gleicher Temperatur in verschiedenen Mitteln verschieden, und verhält sich umgekehrt, wie die Quadrate der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten in den Mitteln, oder direct wie die Quadrate ihrer Brechungscoefficienten.* Die Ausstrahlung in Wasser muss sich somit zu der in Luft angenähert wie $(\frac{4}{3})^2 : 1$ verhalten.

Berücksichtigt man den Umstand, dass in der von einem vollkommen schwarzen Körper ausgestrahlten Wärme Strahlen von sehr verschiedenen Farben vorkommen, und giebt man als richtig zu, dass die Gleichheit der gegenseitigen Zustrahlung nicht bloss für die Wärme im Ganzen, sondern auch für jede Farbe im Einzelnen gelten muss, so erhält man für jede Farbe eine Proportion der Art, wie (22) und (23), worin aber das an der rechten Seite stehende Verhältniss, welchem das Verhältniss der Ausstrahlungen gleich gesetzt ist, etwas verschiedene Werthe hat.

Will man endlich statt der vollkommen schwarzen Körper auch Körper von anderer Natur betrachten, bei denen nicht vollkommene, sondern nur theilweise Absorption der auffallenden Wärmestrahlen stattfindet, so muss man statt der Emission einen Bruch, welcher die Emission als Zähler und den Absorptionscoefficienten als Nenner hat, in die Formeln einführen, und erhält dann für diesen Bruch entsprechende Beziehungen, wie vorher für die Emission allein. Auf diese Verallgemeinerung des Resultates, bei welcher auch der Einfluss der Strahlenrichtung auf die Emission und Absorption zur Sprache kommen würde, brauche ich hier nicht einzugehen, weil sie sich bei angemessener Betrachtung des Gegenstandes von selbst ergibt.

IV. Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung zweier Flächenelemente für den Fall, dass das eine Flächenelement das optische Bild des anderen ist.

§. 10. Wir wollen nun zu dem Falle übergehen, wo die bisher gemachte Voraussetzung, dass die Ebenen a und c , soweit sie in Betracht kommen, ihre Strahlen in der Weise austauschen, dass von jedem Punkte der einen nach jedem Punkte der anderen ein Strahl, und auch nur Ein Strahl, oder höchstens eine beschränkte Anzahl von einzelnen Strahlen gelange, nicht erfüllt ist. Die Strahlen, welche von den Punkten der einen Ebene divergirend ausgehen, können durch Brechungen oder Reflexionen convergirend werden, und in der anderen Ebene wieder zusammentreffen, so dass es für einen in der Ebene a zur Betrachtung ausgewählten Punkt p_a in der Ebene c einen oder mehrere Punkte oder Linien giebt, in welchen sich unendlich viele vom Punkte p_a kommende Strahlen schneiden, während andere Stellen der Ebene c gar keine Strahlen von jenem Punkte erhalten. Natürlich findet in einem solchen Falle auch mit den Strahlen, welche von der Ebene c ausgehend nach der Ebene a gelangen, das Entsprechende statt, da die zwischen den beiden Ebenen hin- und zurückgehenden Strahlen gleiche Wege beschreiben.

Unter den unendlich vielen verschiedenen Fällen dieser Art wollen wir, der grösseren Anschaulichkeit wegen, zunächst den extremen Fall behandeln, wo alle Strahlen, welche der Punkt p_a der Ebene a innerhalb eines gewissen endlichen Kegelraumes aussendet, in einem einzelnen Punkte p_c der Ebene c wieder zusammentreffen, wie es in Fig. 16 angedeutet ist. Dieser Fall tritt

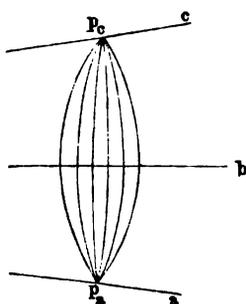


Fig. 16.

z. B. ein, wenn die Richtungsänderung der Strahlen durch einen sphärischen Spiegel oder eine Linse, oder auch durch irgend ein System von centrirten Spiegeln oder Linsen bewirkt ist, und wenn man von der dabei stattfindenden sphärischen und chromatischen Aberration absieht, wobei zu bemerken ist, dass die chromatische Aberration hier ohnehin nicht zu berücksichtigen ist, da wir uns von vorne herein auf die Betrachtung homogener Strahlen beschränkt haben. Zwei in der an-

gegebenen Weise zusammengehörige Punkte, welche den Ausgangs- und den Vereinigungspunct der Strahlen bilden, werden, wie schon oben erwähnt, *conjugirte Brennpuncte* genannt.

In einem solchen Falle sind für jeden der betreffenden Strahlen durch die Coordinaten x_a, y_a des Ausgangspunctes p_a auch die Coordinaten x_c, y_c des Punctes p_c , wo der Strahl die Ebene c trifft, gleich mit bestimmt. Die übrigen in der Nähe von p_c liegenden Punkte der Ebene c erhalten vom Puncte p_a keine Strahlen, weil es nach ihnen hin keinen Weg giebt, der die Eigenschaft hätte, dass die Zeit, welche der Strahl auf diesem Wege gebraucht, verglichen mit der Zeit, welche er auf jedem anderen nahe liegenden Wege gebrauchen würde, im mathematischen Sinne ein Minimum ist. Demnach kann auch die Grösse T_{ac} , welche dieses Minimum der Zeit darstellt, für keinen der um p_c gelegenen Punkte, sondern nur für den Punct p_c selbst einen reellen Werth haben. Die Differentialcoefficienten von T_{ac} , in denen die Coordinaten x_a, y_a als constant, und gleichzeitig eine der Coordinaten x_c, y_c als veränderlich, oder umgekehrt x_c, y_c als constant, und zugleich eine der Coordinaten x_a, y_a als veränderlich vorausgesetzt werden, können somit keine endlichen reellen Grössen sein. Daraus ergibt sich, dass von den sechs durch die Gleichungen (I.) bestimmten Grössen A, B, C, D, E, F die drei B, D, F , welche Differentialcoefficienten von T_{ac} enthalten, in unserem gegenwärtigen Falle nicht anwendbar sind.

Die drei anderen Grössen A, C, E dagegen enthalten nur Differentialcoefficienten der Grössen T_{ab} und T_{bc} . Wenn wir nun annehmen, die Ebene b sei so gewählt, dass zwischen ihr und den beiden Ebenen a und c , soweit wir die Ebenen betrachten, der Strahlenaustausch in der oben vorausgesetzten Weise stattfindet, dass von jedem Puncte der Ebene b nach jedem Puncte der Ebenen a und c ein Strahl und auch nur Ein Strahl, oder höchstens eine beschränkte Anzahl von einzelnen Strahlen geht, so haben die Grössen T_{ab} und T_{bc} und ihre Differentialcoefficienten für alle in Betracht kommenden Punkte reelle und nicht unendlich grosse Werthe. Die Grössen A, C und E sind daher im gegenwärtigen Falle ebenso gut, wie in dem früher betrachteten, anwendbar.

Eine dieser Grössen, nämlich E , nimmt in diesem Falle einen speciellen Werth an, der sich sofort ableiten lässt. Für die drei Punkte, in welchen ein Strahl die drei Ebenen a, b, c schneidet, müssen die beiden unter (1) gegebenen Gleichungen gelten:

$$\frac{d(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b} = 0; \quad \frac{d(T_{ab} + T_{bc})}{dy_b} = 0.$$

Da nun in unserem gegenwärtigen Falle durch die Lage der beiden Punkte p_a und p_c in den Ebenen a und c die Lage des Punktes, wo der Strahl die Ebene b schneidet, nicht bestimmt ist, sondern die Ebene b in allen Punkten eines gewissen endlichen Flächenraumes geschnitten werden kann, so müssen die beiden vorigen Gleichungen für alle diese Punkte gültig sein, woraus folgt, dass man durch Differentiation dieser Gleichungen nach x_b und y_b ebenfalls wieder gültige Gleichungen erhalten muss, also:

$$(24) \quad \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b^2} = 0; \quad \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b dy_b} = 0; \quad \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dy_b^2} = 0.$$

Wendet man diese Gleichungen auf diejenige der Gleichungen (I.) an, durch welche E bestimmt wird, so kommt:

$$(25) \quad E = 0.$$

Die beiden anderen Grössen A und C haben im Allgemeinen endliche Werthe, welche je nach Umständen verschieden sind, und diese müssen nun zu den folgenden Bestimmungen angewandt werden.

§. 11. Es sei angenommen, das Element ds_a der Ebene a habe ein optisches Bild, welches in die Ebene c fällt, und welches wir ds_c nennen wollen, so dass also jeder Punct des Elementes ds_a einen Punct des Elementes ds_c zum conjugirten Brennpuncte hat, und umgekehrt. Es soll nun untersucht werden, ob die Wärmemengen, welche diese Flächenelemente, wenn sie als Elemente der Oberflächen zweier vollkommen schwarzer Körper von gleicher Temperatur betrachtet werden, sich gegenseitig zusenden, gleich sind.

Um zunächst das zu dem gegebenen Elemente ds_a gehörige Bild ds_c seiner Lage und Grösse nach zu bestimmen, nehmen wir in der Zwischenebene b irgend einen Punct p_b an, und denken uns von sämmtlichen Punkten des Elementes ds_a Strahlen durch diesen Punct p_b gehend. Jeder dieser Strahlen trifft die Ebene c in dem conjugirten Brennpuncte desjenigen Punktes, von welchem er ausgegangen ist, und somit ist das Flächenelement, in welchem dieses Strahlenbüschel die Ebene c schneidet, gerade das mit ds_c bezeichnete optische Bild des Elementes ds_a . Wir können daher,

um das Bild ds_c seiner Grösse nach im Verhältnisse zu ds_a auszudrücken, einen der drei in der untersten Horizontalreihe von (II.) angeführten Brüche anwenden, welche das Verhältniss derjenigen beiden Flächenelemente darstellen, in welchen ein durch einen Punct p_b der Zwischenebene b gehendes unendlich schmales Strahlenbüschel die beiden Ebenen a und c schneidet; und zwar ist von den drei dort stehenden Brüchen in diesem Falle nur der erste brauchbar, weil die beiden anderen unbestimmt sind. Wir haben also die Gleichung:

$$(26) \quad \frac{ds_a}{ds_c} = \frac{A}{C}.$$

Diese Gleichung ist auch in optischer Beziehung von Interesse, indem sie die allgemeinste Gleichung zur Bestimmung des Grössenverhältnisses zwischen einem Gegenstande und seinem optischen Bilde ist, wobei zu bemerken ist, dass die Zwischenebene b , auf welche sich die Grössen A und C beziehen, beliebig ist, und daher in jedem einzelnen Falle so gewählt werden kann, wie es für die Rechnung am bequemsten ist.

§. 12. Nachdem das Flächenelement ds_c , welches zu ds_a als Bild gehört, bestimmt ist, nehmen wir in der Ebene b statt eines Punctes ein Flächenelement ds_b , und betrachten die Strahlen, welche die beiden Elemente ds_a und ds_c durch dieses Element ds_b senden. Alle Strahlen, welche von einem Puncte des Elementes ds_a ausgehend, durch das Element ds_b gehen, vereinigen sich wieder in einem Puncte des Elementes ds_c , und somit treffen alle Strahlen, welche das Element ds_a durch ds_b sendet, gerade das Element ds_c , und umgekehrt die Strahlen, welche ds_c durch ds_b sendet, treffen sämmtlich das Element ds_a . Die beiden Wärmemengen, welche die Elemente ds_a und ds_c dem Elemente ds_b zusenden, sind somit auch die Wärmemengen, welche die Elemente ds_a und ds_c durch das Zwischenelement ds_b hindurch einander gegenseitig zusenden. Diese Wärmemengen lassen sich nun dem Früheren nach ohne Weiteres angeben.

Es gilt nämlich für die Wärmemenge, welche das Element ds_a dem Elemente ds_b zusendet, derselbe Ausdruck, welcher in §. 8 für diejenige Wärmemenge entwickelt wurde, welche das Element ds_a dem Elemente ds_c zusendet, wenn man darin nur für ds_c setzt ds_b , und für die Grösse B die Grösse C einführt. Der Ausdruck lautet also:

$$e_a v_a^2 \frac{C}{\pi} ds_a ds_b.$$

Ebenso gilt für die Wärmemenge, welche das Element ds_c dem Elemente ds_b zusendet, derselbe Ausdruck, welcher dort für die Wärmemenge angegeben wurde, welche das Element ds_c dem Elemente ds_a zusendet, wenn man darin für ds_a setzt ds_b , und für die Grösse B die Grösse A einführt, also:

$$e_c v_c^2 \frac{A}{\pi} ds_c ds_b.$$

Bedenkt man nun, dass nach Gleichung (26) ist:

$$C ds_a = A ds_c,$$

so sieht man, dass die beiden gefundenen Ausdrücke sich unter einander verhalten wie $e_a v_a^2 : e_c v_c^2$.

Ganz dasselbe Resultat finden wir, wenn wir in der Zwischenebene b irgend ein anderes Flächenelement ds_b nehmen, und die Wärmemengen betrachten, welche sich die beiden Elemente ds_a und ds_c durch dieses Element gegenseitig zusenden. Immer stehen die beiden Wärmemengen zu einander in dem Verhältnisse $e_a v_a^2 : e_c v_c^2$. Da nun die Wärmemengen, welche sich die Elemente ds_a und ds_c im Ganzen zusenden, aus denjenigen, welche sie sich durch die einzelnen Elemente der Zwischenebene hindurch zusenden, zusammengesetzt sind, so muss auch für sie dasselbe Verhältniss gelten, und wir finden somit als Endresultat, dass die Wärmemengen, welche die Flächenelemente ds_a und ds_c sich im Ganzen gegenseitig zusenden, sich verhalten wie

$$e_a v_a^2 : e_c v_c^2.$$

Dieses ist dasselbe Verhältniss, welches in den §§. 8 und 9 für den Fall gefunden wurde, wo keine Concentration von Strahlen stattfindet. Es ergibt sich also, dass die Concentration der Strahlen, wie sehr sie auch die absolute Grösse der Wärmemengen, welche zwei Flächenelemente durch Strahlung mit einander austauschen, verändert, doch das Verhältniss derselben ungeändert lässt.

In §. 9 ist gezeigt, dass, wenn bei der gewöhnlichen, ohne Concentration stattfindenden Zustrahlung der Satz gelten soll, dass dadurch nicht Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergeführt werden kann, dann die Ausstrahlung in verschiedenen Medien verschieden sein muss, und zwar in der Weise, dass

man für vollkommen schwarze Körper von gleicher Temperatur hat:

$$e_a v_a^2 = e_c v_c^2.$$

Ist diese Gleichung erfüllt, so sind auch in unserem gegenwärtigen Falle, wo von den Flächenelementen ds_a und ds_c das eine das Bild des anderen ist, die Wärmemengen, welche sie sich gegenseitig zusenden, unter einander gleich, und es kann daher, trotz der Concentration der Strahlen, das eine Element das andere nicht zu einer höheren Temperatur erwärmen, als es selbst hat.

V. Beziehung zwischen der Vergrößerung und dem Verhältnisse der beiden Kegelöffnungen eines Elementarstrahlenbüschels.

§. 13. Als ein Nebenresultat der vorstehenden Betrachtung möchte ich hier gelegentlich eine Proportion entwickeln, welche mir von allgemeinem Interesse zu sein scheint, indem sie eine eigenthümliche Verschiedenheit in dem Verhalten der Strahlenbüschel beim Gegenstande und beim Bilde angiebt, welche stets in bestimmter Weise stattfinden muss, wenn Gegenstand und Bild verschiedene Grössen haben.

Wenn wir ein unendlich schmales Strahlenbüschel betrachten, welches von einem Punkte des Elementes ds_a ausgehend durch das Element ds_b der Zwischenebene geht, und sich dann wieder in einem Punkte des Elementes ds_c vereinigt, so können wir die Grösse der Divergenz, welche die Strahlen an ihrem Ausgangspunkte haben, vergleichen mit der Grösse der Convergenz, welche dieselben Strahlen an ihrem Vereinigungspunkte haben. Diese Divergenz und Convergenz, wofür wir auch mit gemeinsamem Ausdrucke sagen können: *die Oeffnungen der unendlich schmalen Kegel*, welche das Strahlenbüschel am Ausgangs- und Vereinigungspunkte bildet, ergeben sich unmittelbar durch dasselbe Verfahren, welches wir in §. 8 angewandt haben.

Wir denken uns um jeden der Punkte eine Kugelfläche mit so kleinem Radius beschrieben, dass wir die Strahlen bis zur Kugelfläche als geradlinig ansehen können, und betrachten dann das Flächenelement, in welchem das Strahlenbüschel die Kugelfläche schneidet. Sei dieses Flächenelement mit $d\sigma$ bezeichnet, und heisse der Radius der Kugel ρ , so wird die Oeffnung des unend-

lich schmalen Kegels, welcher die Strahlen, soweit sie als geradlinig zu betrachten sind, einschliesst, durch den Bruch $\frac{d\sigma}{\rho^2}$ dargestellt.

Diesen Bruch haben wir in §. 8 für einen ähnlichen Fall durch die Gleichung (20) bestimmt, und in dem dort gegebenen Ausdrucke brauchen wir nur die Buchstaben etwas zu ändern, um die für unseren gegenwärtigen Fall passenden Ausdrücke zu erhalten. Um die Kegelöffnung an dem in der Ebene a liegenden Ausgangspunkte der Strahlen auszudrücken, hat man in dem dortigen Ausdrucke statt des Elementes ds_c das Element ds_b , und statt der Grösse B die Grösse C zu setzen. Ausserdem wollen wir das Zeichen ϑ , welches den Winkel zwischen dem Elementarstrahlenbüschel und der auf dem Flächenelemente ds_a errichteten Normale bedeutet, um bestimmter anzudeuten, dass es sich um den an der Ebene a liegenden Winkel handelt, in ϑ_a umändern, und aus demselben Grunde auch den Bruch $\frac{d\sigma}{\rho^2}$, welcher die gesuchte Kegelöffnung darstellt, mit dem Index a versehen. Dann kommt:

$$(27) \quad \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_a = \frac{v_a^2}{\cos \vartheta_a} C ds_b.$$

Um die andere entsprechende Gleichung zu erhalten, welche die Kegelöffnung an dem in der Ebene c liegenden Vereinigungspunkte bestimmt, braucht man in der vorigen nur überall, wo der Index a steht, den Index c zu setzen, und ausserdem die Grösse C mit A zu vertauschen, also:

$$(28) \quad \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_c = \frac{v_c^2}{\cos \vartheta_c} A ds_b.$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich die Proportion:

$$\frac{\cos \vartheta_a}{v_a^2} \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_a : \frac{\cos \vartheta_c}{v_c^2} \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_c = C : A$$

und wenn man hierauf die Gleichung (26) anwendet, so kommt:

$$(29) \quad \frac{\cos \vartheta_a}{v_a^2} \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_a : \frac{\cos \vartheta_c}{v_c^2} \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_c = ds_c : ds_a.$$

Führt man für die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten die Brechungscoëfficienten der Mittel ein, so lautet die Proportion:

$$(30) \quad n_a^2 \cos \vartheta_a \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_a : n_c^2 \cos \vartheta_c \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_c = ds_c : ds_a.$$

Das Verhältniss, welches in diesen Proportionen an der rechten Seite steht, ist das Grössenverhältniss zwischen einem Flächenelemente des Bildes und dem entsprechenden Flächenelemente des Gegenstandes, also kurz die Flächenvergrösserung, und man erhält also durch diese Proportionen eine einfache Beziehung zwischen der Vergrösserung und dem Verhältnisse der Kegelöffnungen eines Elementarstrahlenbüschels. Dabei ist es, wie man leicht sieht, für die Gültigkeit der Proportionen nicht gerade nöthig, dass die Strahlen schliesslich *convergirend* sind, und sich in einem Punkte wirklich schneiden, sondern sie können auch *divergirend* sein, so dass ihre nach rückwärts gezogenen geradlinigen Verlängerungen sich in einem Punkte schneiden, und das entstehende Bild ein in der Optik sogenanntes virtuelles ist.

Nimmt man als speciellen Fall an, das Mittel am Ausgangs- und am Vereinigungspuncte sei gleich, wie es z. B. stattfindet, wenn die Strahlen von einem in der Luft befindlichen Gegenstande ausgehen, und, nachdem sie irgend welche Brechungen oder Reflexionen erlitten haben, ein Bild geben, welches sich in der Luft befindet, oder in der Luft gedacht wird, so ist $v_a = v_c$ und $n_a = n_c$ zu setzen, und es kommt:

$$\cos \vartheta_a \left(\frac{d\sigma}{\rho^2} \right)_a : \cos \vartheta_c \left(\frac{d\sigma}{\rho^2} \right)_c = ds_c : ds_a.$$

Fügt man ferner noch als Bedingung hinzu, dass das Elementarstrahlenbüschel mit beiden Flächenelementen gleiche Winkel bilde, z. B. auf beiden senkrecht stehe, so heben sich auch die beiden Cosinus fort, und es kommt:

$$\left(\frac{d\sigma}{\rho^2} \right)_a : \left(\frac{d\sigma}{\rho^2} \right)_c = ds_c : ds_a.$$

In diesem Falle stehen also die Kegelöffnungen des Elementarstrahlenbüschels am Gegenstande und am Bilde einfach im umgekehrten Verhältnisse, wie die Grössen der einander entsprechenden Flächenelemente von Gegenstand und Bild.

In der ebenso inhaltreichen als klaren Auseinandersetzung der Gesetze der Brechung in Systemen kugeligter Flächen, welche Helmholtz in seiner „Physiologischen Optik“¹⁾ gegeben, um daran die Betrachtung derjenigen Brechungen zu knüpfen, welche im Auge vorkommen, findet sich auf S. 50, und erweitert auf S. 54

¹⁾ Allgemeine Encyclopädie der Physik, herausgegeben von G. Kersten.

eine Gleichung, welche die Beziehung zwischen der Bildgrösse und der Convergenz der Strahlen für den Fall ausdrückt, wo die Richtungsänderung der Strahlen durch Brechung oder auch durch Reflexion in centrirten Kugelflächen bewirkt wird, und wo die Strahlen auf den betreffenden Ebenen, welche Gegenstand und Bild enthalten, angenähert senkrecht stehen. In der Allgemeinheit, wie in den Proportionen (29) und (30) ist die Beziehung, so viel ich weiss, noch nirgends angegeben.

VI. Allgemeine Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung zwischen Flächen, in denen beliebige Concentrationen vorkommen können.

§. 14. Es muss nun die Betrachtung dahin verallgemeinert werden, dass sie nicht bloss den extremen Fall, wo alle von einem Punkte der Ebene a innerhalb eines gewissen endlichen Kegerraumes ausgehenden Strahlen wieder in einem Punkte der Ebene c zusammentreffen, so dass dort ein conjugirter Brennpunct entsteht, sondern jeden beliebigen Fall der Strahlenconcentration umfasst.

Um den Begriff der Concentration näher festzustellen, sei folgende Definition eingeführt. Wenn von irgend einem Punkte p_a Strahlen ausgehen und auf die Ebene c fallen, und diese Strahlen haben in der Nähe dieser Ebene solche Richtungen, dass an einer Stelle der Ebene die Dichtigkeit der auffallenden Strahlen gegen die mittlere Dichtigkeit unendlich gross ist, so wollen wir sagen, es finde an dieser Stelle Concentration der von p_a ausgehenden Strahlen statt.

Nach dieser Definition können wir den Fall der Strahlenconcentration leicht mathematisch kenntlich machen. Wir nehmen zwischen dem Punkte p_a und der Ebene c irgend eine Zwischenebene b , welche so gelegen ist, dass in dieser keine Concentration der von p_a ausgehenden Strahlen stattfindet, und dass auch die Ebenen b und c , soweit sie hierbei in Betracht kommen, zu einander in solcher Beziehung stehen, dass die von den Punkten der einen ausgehenden Strahlenbüschel in der anderen keine Concentration erleiden. Dann denken wir uns ein von p_a ausgehendes unendlich schmales Strahlenbüschel, welches die Ebenen b und c schneidet, und vergleichen die Grössen der Flächenelemente ds_b und ds_c , in denen der Durchschnitt stattfindet. Wenn dann das

Element ds_c im Verhältnisse zu ds_b , verschwindend klein ist, so dass man setzen kann:

$$(31) \quad \frac{ds_c}{ds_b} = 0,$$

so ist das ein Zeichen, dass in der Ebene c Strahlenconcentration in dem oben angegebenen Sinne stattfindet.

Gehen wir nun zu den in §. 6 gegebenen Gleichungen (II.) zurück, so sind die in der ersten Horizontalreihe stehenden Gleichungen auf unseren gegenwärtigen Fall bezüglich, und unter den drei dort befindlichen Brüchen, welche das Verhältniss der Flächenelemente darstellen, ist wiederum der erste in unserem Falle anwendbar, weil nach der gemachten Annahme über die Lage der Zwischenebene die Grössen A und E sich in gewöhnlicher Weise bestimmen lassen. Wir haben also die Gleichung:

$$\frac{ds_c}{ds_b} = \frac{E}{A}.$$

Soll dieser das Verhältniss der beiden Flächenelemente ausdrückende Bruch Null werden, so muss es dadurch geschehen, dass der Zähler E Null wird, denn der Nenner A kann nach der gemachten Annahme über die Lage der Ebene b nicht unendlich gross werden. Wir haben also als mathematisches Criterium zur Entscheidung, ob die vom Punkte p_a ausgehenden Strahlen an der betreffenden Stelle der Ebene c eine Concentration erleiden oder nicht, die Bedingungsgleichung:

$$(32) \quad E = 0,$$

welche im Falle der Concentration erfüllt sein muss.

Nehmen wir nun umgekehrt an, es sei in der Ebene c ein Punkt p_c gegeben, und es soll entschieden werden, ob die von diesem ausgehenden Strahlen an irgend einer Stelle der Ebene a eine Concentration erleiden, so haben wir in ganz entsprechender Weise die Bedingung:

$$\frac{ds_a}{ds_b} = 0,$$

und da wir nach (II.) setzen können:

$$\frac{ds_a}{ds_b} = \frac{E}{U},$$

so erhalten wir wieder dieselbe Bedingungsgleichung:

$$E = 0.$$

In der That ist auch leicht zu sehen, dass in dem Falle, wo die von einem Punkte der Ebene a ausgehenden Strahlen in einem Punkte der Ebene c eine Concentration erleiden, auch umgekehrt die von diesem letzteren Punkte ausgehenden Strahlen in dem ersteren eine Concentration erleiden müssen.

Da wir in den Gleichungen (12) und (13) die Beziehungen ausgedrückt haben, welche zwischen den sechs Grössen A, B, C, D, E, F stattfinden, so können wir diese Gleichungen anwenden, um zu erkennen, was in einem solchen Falle, wo $E = 0$ wird, während A und C von Null verschiedene endliche Werthe haben, aus den drei Grössen B, D und F wird. Nach jenen Gleichungen hat man:

$$(33) \quad B = \frac{AC}{E}; \quad D = \frac{C^2}{E}; \quad F = \frac{A^2}{E}.$$

Daraus ergibt sich, dass alle drei Grössen für den gegenwärtigen Fall unendlich gross werden.

§. 15. Wir wollen nun das Verhältniss der Wärmemengen, welche zwei Flächen durch Strahlung mit einander austauschen, in solcher Weise zu bestimmen suchen, dass das Resultat, unabhängig davon, ob eine Concentration von Strahlen stattfindet, oder nicht, in allen Fällen gültig sein muss.

Der grösseren Allgemeinheit wegen seien statt der bisher betrachteten Ebenen a und c , zwei beliebige Flächen gegeben, welche s_a und s_c heissen mögen. Zwischen ihnen nehmen wir irgend eine dritte Fläche s_b an, welche nur die Bedingung zu erfüllen braucht, dass die Strahlen, welche von s_a nach s_c oder umgekehrt gehen, in s_b keine Concentration erleiden. Nun sei in s_a irgend ein Element ds_a gewählt, und in s_b ein Element ds_b , welches so liegt, dass die von ds_a durch ds_b gehenden Strahlen auf ihrer Fortsetzung die Fläche s_c treffen. Dann wollen wir zunächst bestimmen: wie viel Wärme das Element ds_a durch das Element ds_b hindurch der Fläche s_c zusendet, und wie viel Wärme es durch eben jenes Element der Zwischenfläche hindurch von der Fläche s_c zurück erhält.

Um die zuerst genannte Wärmemenge zu erhalten, brauchen wir nur zu bestimmen, wieviel Wärme das Element ds_a dem Elemente ds_b zusendet, denn nach der gemachten Annahme über die Lage des Elementes ds_b muss alle diese Wärme, nachdem sie das Element ds_b passirt hat, die Fläche s_c treffen. Diese Wärmemenge

lässt sich mit Hilfe der früher entwickelten Formeln sofort ausdrücken. Wir denken uns in einem Punkte des Elementes ds_a eine Tangentialebene an die Fläche s_a gelegt, und ebenso in einem Punkte des Elementes ds_b eine Tangentialebene an s_b , und betrachten die gegebenen Flächenelemente als Elemente dieser Ebenen. Wenn wir dann in diesen Tangentialebenen die Coordinatensysteme x_a, y_a und x_b, y_b einführen, und die in der dritten der Gleichungen (I.) bestimmte Grösse C bilden, so wird die gesuchte Wärmemenge, welche das Element ds_a nach dem Elemente ds_b , und durch dieses hindurch nach s_c sendet, dargestellt durch den Ausdruck:

$$e_a v_a^2 \frac{C}{\pi} ds_a ds_b.$$

Was nun die Wärmemenge betrifft, welche das Element ds_a durch ds_b hindurch von der Fläche s_c erhält, so findet in Bezug auf die Punkte der Fläche s_c , von welchen diese Strahlen ausgehen, im Allgemeinen nicht jenes einfache Verhalten statt, wie in jenem speciellen Falle, wo das Element ds_a ein in die Fläche s_c fallendes optisches Bild ds_c hat, und daher selbst ebenfalls das optische Bild des Elementes ds_c ist. Wählen wir in dem Zwischenelemente ds_b einen bestimmten Punct p_b , und denken uns von allen Punkten des Elementes ds_a Strahlen durch diesen Punct gehend, so erhalten wir ein unendlich schmales Strahlenbüschel, welches die Fläche s_c in einem gewissen Flächenelemente schneidet. Dieses Flächenelement ist es, welches dem Elemente ds_a durch den gewählten Punct p_b hindurch Strahlen zusendet. Wählen wir nun aber in dem Zwischenelemente ds_b einen anderen Punct als Kreuzungspunct des Strahlenbüschels, so erhalten wir in der Fläche s_c ein etwas anders liegendes Element. Die Strahlen, welche das Element ds_a von der Fläche s_c durch verschiedene Punkte des Zwischenelementes erhält, stammen also nicht alle von einem und demselben Elemente der Fläche s_c her.

Da nun aber die Grösse des Zwischenelementes ds_b willkürlich ist, so hindert uns nichts, dieses Element so klein zu nehmen, dass es ein unendlich Kleines von höherer Ordnung ist, als das gegebene Element ds_a . Wenn in diesem Falle der Kreuzungspunct des Strahlenbüschels innerhalb des Elementes ds_b seine Lage ändert, so kann dadurch das Element der Fläche s_c , welches dem Elemente ds_a entspricht, seine Lage nur so wenig ändern, dass die Unterschiede im Vergleiche mit den Dimensionen des

Elementes unendlich klein sind, und daher vernachlässigt werden dürfen. Man kann somit in diesem Falle das Element ds_c , welches man erhält, wenn man einen beliebigen Punct p_b des Elementes ds_b auswählt, und zum Kreuzungspuncte des von ds_a ausgehenden Strahlenbüschels macht, als denjenigen Theil der Fläche s_c betrachten, welcher durch ds_b hindurch mit dem Elemente ds_a Strahlen austauscht.

Die Grösse dieses Elementes ds_c können wir dem Früheren nach leicht ausdrücken. Wir denken uns, wie vorher, in dem Puncte p_b eine Tangentialebene an die Fläche s_b , und ebenso in einem Puncte des Elementes ds_a und in einem Puncte des Elementes ds_c Tangentialebenen an die Flächen s_a und s_c gelegt, und betrachten die beiden letzteren Flächenelemente als Elemente der Tangentialebenen. Führen wir dann in den drei Tangentialebenen Coordinatensysteme ein, und bilden die in der ersten und dritten der Gleichungen (I.) bestimmten Grössen A und C , so können wir nach (II.) schreiben:

$$ds_c = \frac{C}{A} ds_a.$$

Die Wärmemenge, welche dieses Element ds_c dem Elemente ds_b zusendet, und welche wir, wie gesagt, als diejenige ansehen können, die das Element ds_a durch ds_b hindurch von der Fläche s_c erhält, wird dargestellt durch:

$$e_c v_c^2 \frac{A}{\pi} ds_c ds_b,$$

und wenn wir hierin für ds_c den in der vorigen Gleichung gegebenen Werth setzen, so kommt:

$$e_c v_c^2 \frac{C}{\pi} ds_a ds_b.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem oben gefundenen, welcher die Wärmemenge darstellt, die das Element ds_a durch ds_b hindurch der Fläche s_c zusendet, so sieht man, dass sich beide unter einander verhalten wie $e_a v_a^2 : e_c v_c^2$. Nimmt man nun an, dass s_a und s_c die Oberflächen zweier vollkommen schwarzer Körper von gleicher Temperatur seien, und macht für solche Flächen, wie es sich schon bei der ohne Concentration stattfindenden Wärmestrahlung als nothwendig herausstellte, die Annahme, dass die beiden Producte $e_a v_a^2$ und $e_c v_c^2$ gleich sind, so sind auch die durch die beiden Ausdrücke dargestellten Wärmemengen gleich.

§. 16. Wählt man in der Zwischenfläche s_b statt des vorher betrachteten Elementes ein anderes, auch als unendlich klein von höherer Ordnung vorausgesetztes Element, so hat dasjenige Element der Fläche s_c , welches durch dieses Element der Zwischenfläche hindurch mit dem Elemente ds_a Strahlen austauscht, eine andere Lage, als im vorigen Falle, aber wiederum sind die beiden ausgetauschten Wärmemengen unter einander gleich; und ebenso verhält es sich mit allen anderen Elementen der Zwischenfläche.

Um die Wärmemenge zu erhalten, welche das Element ds_a der Fläche s_c nicht nur durch ein einzelnes Element der Zwischenfläche, sondern im Ganzen zusendet, und ebenso die Wärmemenge, welche es im Ganzen von s_c zurückerhält, muss man die beiden gefundenen Ausdrücke in Bezug auf die Fläche s_b integriren, und das Integral auf den Theil dieser Fläche ausdehnen, welcher von den Strahlen, die von dem Elemente ds_a nach der Fläche s_c und umgekehrt gehen, getroffen wird. Dabei versteht es sich von selbst, dass, wenn für jedes Flächenelement ds_b die beiden Differentialausdrücke gleich sind, dann auch die Integrale gleich sein müssen.

Will man endlich die Wärmemengen haben, welche die ganze Fläche s_a mit der Fläche s_c austauscht, so muss man die beiden Ausdrücke auch in Bezug auf die Fläche s_a integriren, wodurch wiederum die Gleichheit, welche für die einzelnen Elemente ds_a besteht, nicht gestört werden kann.

Der weiter oben für speciellere Fälle gefundene Satz, dass zwei vollkommen schwarze Körper von gleicher Temperatur, sofern die Gleichung $e_a v_a^2 = e_c v_c^2$ für sie gilt, gleich viel Wärme mit einander austauschen, ergibt sich somit auch als Resultat einer Betrachtung, welche ganz davon unabhängig ist, ob die von s_a ausgehenden Strahlen in s_c , und umgekehrt die von s_c ausgehenden Strahlen in s_a eine Concentration erleiden, indem nur die Bedingung gestellt wurde, dass die von s_a und s_c ausgehenden Strahlen in der Zwischenfläche s_b keine Concentration erleiden, eine Bedingung, welche sich immer erfüllen lässt, da man die Zwischenfläche beliebig wählen kann.

Aus diesem Resultate folgt natürlich auch weiter, dass, wenn ein gegebener schwarzer Körper nicht bloss mit Einem, sondern mit beliebig vielen anderen schwarzen Körpern von gleicher Temperatur in Wechselwirkung steht, er von allen zusammen gerade so viel Wärme erhält, als er ihnen zusendet.

§. 17. Alle vorstehenden Entwicklungen wurden unter der Voraussetzung gemacht, dass die vorkommenden Brechungen und Reflexionen ohne Verlust geschehen, und keine Absorption stattfindet. Man kann sich aber leicht davon überzeugen, dass das gewonnene Resultat sich nicht ändert, wenn man diese Bedingung fallen lässt. Betrachtet man nämlich die verschiedenen Vorgänge, durch welche ein Strahl auf dem Wege von einem Körper zu einem anderen geschwächt werden kann, sei es dadurch, dass an einer Stelle, wo der Strahl die Gränzfläche zweier Mittel trifft, ein Theil unter Brechung in das angränzende Mittel eindringt und der andere reflectirt wird, so dass man es, mag man den einen oder den anderen Theil als die Fortsetzung des ursprünglichen Strahles betrachten, in beiden Fällen mit einem geschwächten Strahle zu thun hat, sei es dadurch, dass der Strahl beim Durchdringen eines Mittels theilweise absorbirt wird, so gilt in jedem dieser Fälle das Gesetz, dass bei zwei Strahlen, welche sich auf demselben Wege hinwärts und rückwärts fortpflanzen, die Schwächung in gleichem Verhältnisse stattfindet. Die Wärmemengen, welche zwei Körper sich gegenseitig zusenden, werden daher durch solche Vorgänge stets beide in gleicher Weise geschwächt, so dass, wenn sie ohne die Schwächung gleich gewesen wären, sie auch nach der Schwächung gleich sind.

Mit den vorher erwähnten Vorgängen hängt auch ein anderer Umstand zusammen, nämlich der, dass ein Körper aus einer und derselben Richtung Strahlen erhalten kann, welche von verschiedenen Körpern herkommen. Unser Körper, welcher *A* heisse, kann z. B. aus einem Punkte, welcher an der Gränzfläche zweier Mittel liegt, zwei der Richtung nach zusammenfallende, aber doch von zwei verschiedenen Körpern, *B* und *C*, herkommende Strahlen erhalten, von welchen der eine aus dem angränzenden Mittel kommt, und in jenem Punkte gebrochen ist, und der andere schon vorher in demselben Mittel war, und in jenem Punkte reflectirt ist. In diesem Falle sind aber beide Strahlen durch die Brechung und die Reflexion in der Weise geschwächt, dass, wenn sie vorher beide gleich stark waren, nachher ihre Summe ebenso stark ist, wie vorher jeder einzelne. Denkt man sich dann von unserem Körper *A* in umgekehrter Richtung einen ebenso starken Strahl ausgehend, so wird dieser in demselben Punkte in zwei Theile getheilt, von denen der eine in das angränzende Mittel eindringt,

und dann weiter nach dem Körper *B* geht, und der andere reflectirt wird, und nach dem Körper *C* geht. Die beiden Theile, welche in dieser Weise von *A* nach *B* und *C* gelangen, sind ebenso gross, wie die Strahlentheile, welche *A* von *B* und *C* erhält. Der Körper *A* steht also mit jedem der beiden Körper *B* und *C* in jener Wechselbeziehung, dass er, unter Voraussetzung gleicher Temperaturen, gleich viel Wärme mit ihm austauscht. Dasselbe muss wegen der Gleichheit der Wirkungen, welche zwei auf irgend einem Wege hin- und zurückgehende Strahlen erleiden, in allen anderen noch so complicirten Fällen stattfinden.

Wenn man ferner statt der vollkommen schwarzen Körper auch solche betrachtet, welche die auf sie fallenden Strahlen nur theilweise absorbiren, oder wenn man statt der homogenen Wärme solche Wärme betrachtet, welche Wellensysteme von verschiedenen Wellenlängen gemischt enthält, oder endlich, wenn man, anstatt alle Strahlen als unpolarisirte anzusehen, auch die Polarisationerscheinungen berücksichtigt, so kommen in allen diesen Fällen immer nur solche Umstände zur Sprache, welche in gleicher Weise für die vom Körper ausgesandte Wärme gelten, wie für die, welche er von anderen Körpern empfängt.

Es ist nicht nöthig, auf alle diese Umstände hier näher einzugehen, denn diese Umstände finden auch bei der gewöhnlichen, ohne Concentration vor sich gehenden Strahlung statt, und der Zweck der vorliegenden Abhandlung bestand nur darin, die Wirkungen zu betrachten, welche durch die Concentration der Strahlen möglicher Weise entstehen können.

§. 18. Die Hauptresultate der angestellten Betrachtungen können kurz folgendermaassen ausgesprochen werden.

1) Um die Wirkungen der gewöhnlichen, ohne Concentration stattfindenden Wärmestrahlung mit dem Grundsätze, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, in Einklang zu bringen, ist es nothwendig anzunehmen, dass die Stärke der Emission eines Körpers nicht nur von seiner eigenen Beschaffenheit und seiner Temperatur, sondern auch von der Natur des umgebenden Mittels abhängt, und zwar in der Weise, dass die Emissionsstärken in verschiedenen Mitteln im umgekehrten Verhältnisse stehen mit den Quadraten der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Strahlen in den

Mitteln, oder im directen Verhältnisse mit den Quadraten der Brechungscoëfficienten der Mittel.

2) Wenn diese Annahme über den Einfluss des umgebenden Mittels auf die Emission richtig ist, so ist jener Grundsatz nicht nur bei der ohne Concentration stattfindenden Wärmestrahlung erfüllt, sondern er muss auch gültig bleiben, wenn die Strahlen durch Brechungen oder Reflexionen in beliebiger Weise concentrirt werden, denn die Concentration kann zwar die absolute Grösse der Wärmemengen, welche zwei Körper einander durch Strahlung mittheilen, nicht aber das Verhältniss dieser Wärmemengen ändern.

Berichtigungen.

Seite 30 in der Anmerkung, Zeile 11 von unten. Statt: des Gegendruckes lies: des seiner Expansivkraft entsprechenden Gegendruckes.

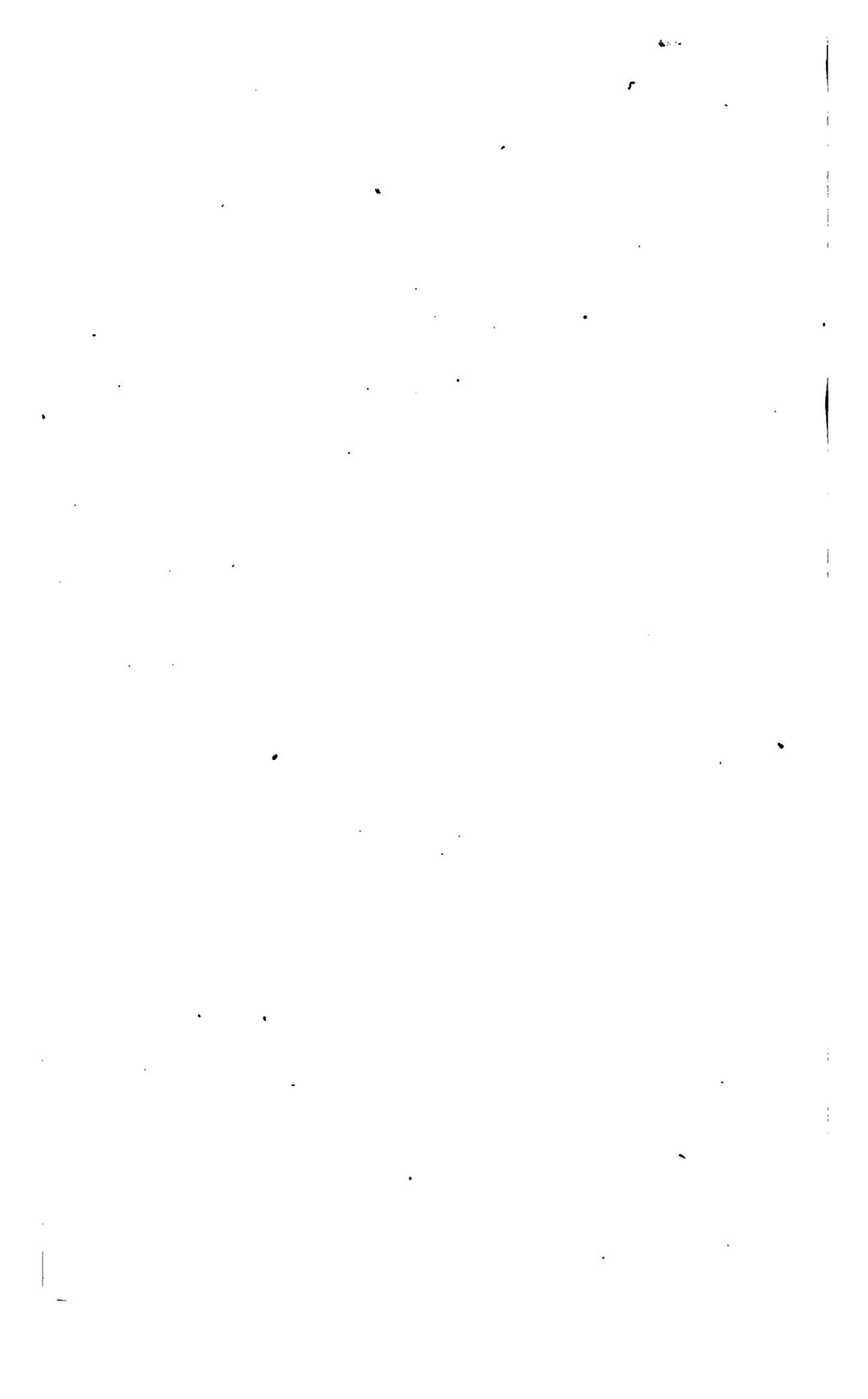
Seite 115. In der Figur ist am Anfange der engen Röhre der Buchstabe *A* zu setzen.

Seite 253. Die am Anfange der Anmerkung stehende eckige Klammer ist zu streichen.

ABHANDLUNGEN

ÜBER DIE

MECHANISCHE WÄRMETHEORIE.



ABHANDLUNGEN

ÜBER DIE

MECHANISCHE WÄRMETHEORIE

VON

R. CLAUDIUS.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Abhandlungen über die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die elektrischen Erscheinungen, nebst einer Einleitung in die mathematische Behandlung der Elektrizität, Abhandlungen über die zur Erklärung der Wärme angenommenen Molecularbewegungen und eine auf die allgemeine Theorie bezügliche Abhandlung; vervollständigt durch erläuternde Anmerkungen und Zusätze.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1867.



INHALT.

Abhandlung IX.

	Seite
Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie	1 bis 44
Gleichungen, welche die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie ausdrücken und verschiedenes Verhalten der darin vorkommenden Grössen	1
Partielle Differentialgleichungen, welche sich aus den vorigen Gleichungen ableiten lassen, wenn der Zustand des Körpers durch zwei veränderliche Grössen bestimmt ist	6
Speziellere Formen der Gleichungen für den Fall, wo die einzige vorhandene äussere Kraft ein auf der Oberfläche wirkender Druck ist	11
Behandlung eines homogenen Körpers	13
Behandlung eines vollkommenen Gases	22
Behandlung eines Körpers, welcher aus zwei Theilen besteht, die sich in verschiedenen Aggregatzuständen befinden	23
Betrachtung der Energie und einer verwandten mit dem Namen <i>Entropie</i> bezeichneten Grösse	30
Gleichungen zur Bestimmung der Energie und Entropie für besondere Fälle	35
Zustandsänderungen eines Körpers, welche in nicht umkehrbarer Weise vor sich gehen	39
Anwendung der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie auf den Gesamtzustand des Weltalls	41

Zusatz zu Abhandlung IX.

Ueber die Bestimmung der Energie und Entropie eines Körpers	45 bis 56
Ableitung der zur Bestimmung der Energie und Entropie dienenden Differentialgleichungen	45

	Seite
Eigenschaften der in diesen Gleichungen vorkommenden mit dem Namen <i>Werkdifferenz</i> bezeichneten Grösse	48
Weitere Behandlung der partiellen Differentialgleichungen und Aufstellung der vollständigen Differentialgleichungen	51
Specielle Formen der Gleichungen für den Fall, wo die einzige vorhandene äussere Kraft ein auf der Oberfläche wirkender Druck ist	58

Abhandlungen über die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die electricischen Erscheinungen.

Einleitung in die mathematische Behandlung der Electricität	59 bis 97
Die Potentialfunction	59
Bestimmung der Kräfte mit Hülfe der Potentialfunction	63
Differentialgleichung zweiter Ordnung, welche die Vertheilung des wirksamen Agens im Raume bestimmt	65
Anwendung der vorigen Gleichungen auf Electricität	66
Differentialgleichung, welche die Vertheilung des wirksamen Agens auf einer Fläche bestimmt	68
Anordnung der Electricität auf einer Kugel, auf einem Ellipsoid und auf einer sehr dünnen elliptischen Platte	69
Behandlung der Leidener Flasche, sowie der Franklin'schen Tafel und des Condensators, nach Green	74
Mängel dieser Behandlung und Einführung eines zur Vervollständigung derselben dienenden Satzes	80
Beziehung zwischen den Potentialniveaux und den Electricitätsmengen irgend zweier unter gegenseitiger Influenz stehender leitender Körper	83
Beziehung zwischen den Potentialniveaux und den Electricitätsmengen der beiden Belegungen einer Leidener Flasche	85
Beweis des angewandten allgemeinen Satzes	92

Abhandlung X.

Ueber das mechanische Aequivalent einer electricischen Entladung und die dabei stattfindende Erwärmung des Leitungsdrahtes	98 bis 194
Zweck der Abhandlung	98

	Seite
Gleichung, welche den Satz von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit darstellt	99
Ausdruck der mechanischen Arbeit unter besonderen Umständen	101
Anwendung des Vorigen auf electricische Kräfte	103
Hauptsatz über die Wirkungen einer electricischen Entladung	106
Bestimmung der Potentialfunction und des Potentials für eine geladene Leidener Flasche oder Batterie	106
Arbeit, welche bei der Entladung von den electricischen Kräften geleistet wird	112
Wärmeerzeugung in einzelnen Theilen des Schliessungsbogens und Abhängigkeit derselben von den übrigen Theilen des Schliessungsbogens	112
Arbeit, welche durch den Funken verbraucht wird	115
Abhängigkeit der Wärmeerzeugung von der Electricitätsmenge und von der Grösse der Batterie	119
Unvollständige Entladung einer Batterie	121
Gleichungen zur Behandlung der Cascadenbatterie	124
Cascadenbatterie, welche aus zwei Batterien von verschiedener Grösse gebildet ist	126
Cascadenbatterie, welche aus mehreren Batterien von gleicher Grösse gebildet ist	130
Schlussbemerkung	134

Zusatz zu Abhandlung X.

Ueber die in der isolirenden Zwischenschicht einer Franklin'schen Tafel oder Leidener Flasche bei der Ladung stattfindende innere Zustandsänderung und über deren Einfluss auf die Entladungserscheinungen	135 bis 163
Zustandsänderungen, welche im Glase stattfinden können	135
Polarität der einzelnen Glastheilchen	137
Eindringen der Electricität in das Glas	139
Wahl einer Hypothese für die mathematische Behandlung	141
Allgemeine Gleichung nach Poisson und Green und Umformung derselben	142
Anwendung der Gleichung auf eine Franklin'sche Tafel mit kreisförmigen Belegungen	146
Vereinfachte Gleichungen, welche für eine beliebige Franklin'sche Tafel oder Leidener Flasche gelten	152
Änderungen, welche im Zustande der Flasche während der einzelnen Entladungen und nach denselben eintreten	154
Potential der gesammten Electricität auf sich selbst in den einzelnen Stadien	155
Zerlegung des Gesammtpotentials in verschiedene Theile	157

Aenderungen des Potentials während der Entladungen und nach denselben und daraus sich ergebende Arbeit, welche ausserhalb und innerhalb des Glases gethan wird	159
Schlussbemerkung	162

Abhandlung XI.

Ueber die bei einem stationären electrischen Strome in dem Leiter gethane Arbeit und erzeugte Wärme . .	164 bis 174
Festsetzung des zu betrachtenden Falles	164
Ausdruck des Ohm'schen Gesetzes in der Auffassung von Kirchhoff	165
Beweis, dass die freie Electricität sich nur auf der Oberfläche des Leiters befindet	167
Satz über die während eines stationären Stromes von der electrischen Kraft gethane Arbeit	170
Gleichung zur Bestimmung der in einem gegebenen Raume gethanen Arbeit	171
Gleichung zur Bestimmung der in einem gegebenen Raume erzeugten Wärme	172
Anwendung der vorigen Gleichungen, auf die gewöhnlichste Form des Leiters	173

Abhandlung XII.

Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die thermoelectrischen Erscheinungen	175 bis 201
Verhalten der Electricität an der Berührungsfäche zweier Metalle, Potentialniveaudifferenz	175
Helmholtz's Ansicht über die Entstehung dieser Potentialniveaudifferenz	177
Die Potentialniveaudifferenz eine Wirkung der Wärme	178
Erklärung der von Peltier beobachteten Erscheinung	179
Electroscopisch beobachtete Spannungsdifferenzen der Metalle	183
Gleichungen zur Bestimmung der gethanen Arbeit und erzeugten Wärme	184
Betrachtung der Thermokette im Ganzen, Bestimmung der Stromstärke sowie der in den verschiedenen Theilen gethanen Arbeit und erzeugten Wärme	186
Vergleichung der Thermokette mit einer thermodynamischen Maschine	189
Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf die Thermokette	190
Gleichung, welche die Abhängigkeit der Potentialniveaudifferenz von der Temperatur ausdrückt	194

	Seite
Vergleichung dieses Resultates mit der Erfahrung	195
Abweichungen, welche sich in manchen Fällen zeigen	197
Erklärung dieser Abweichungen aus Aenderungen des Molecularzustandes	198
Schlussbemerkung	201

Abhandlung XIII.

Ueber die Electricitätsleitung in Electrolyten	202 bis 221
Die von der electricischen Kraft gethane Arbeit und die dadurch erzeugte Wärme lässt sich in einem Electrolyten ebenso bestimmen, wie in einem Leiter erster Klasse	202
Nähere Betrachtung der Electricitätsleitung innerhalb eines Electrolyten	205
Bedingungen, welche dabei als erfüllt angenommen werden müssen	206
Schwierigkeit, auf welche man bei der Betrachtung stösst	208
Neue Annahme über das Verhalten zusammengesetzter Flüssigkeiten	210
Erklärung der Electricitätsleitung aus diesem Verhalten	212
Ansichten, welche Willia mson ausgesprochen hat	214
Gleichzeitiges Stattfinden der anderen Art von Electricitätsleitung	216
Fortführung der Flüssigkeit in der Richtung des positiven Stromes	216
Arbeitsleistung und Wärmeerzeugung bei dieser Fortführung	218
Notiz über die Beziehung zwischen der chemischen Action, welche in einer Volta'schen Säule stattfindet, und den durch den Strom hervorgebrachten Wirkungen	222
Notiz über die Zunahme des electricischen Leitungswiderstandes der einfachen Metalle mit der Temperatur	225

Abhandlungen über die zur Erklärung der Wärme angenommenen Molecularbewegungen.

Abhandlung XIV.

	Seite
Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen	229 bis 259
Aussprüche verschiedener Autoren über den gasförmigen Zustand	229
Vervollständigung der über die Bewegungen ausgesprochenen Ansichten	232
Zwischen den verschiedenen Bewegungen findet ein bestimmtes Verhältniss statt	232
Erklärung der Expansivkraft des Gases und damit zusammenhängende Schlüsse	233
Gründe, weshalb die Gase dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze nicht genau folgen	235
Verhalten der Molecüle in den drei Aggregatzuständen	236
Verdampfung	237
Wärmeerzeugung und Wärmeverbrauch bei Aenderungen des Aggregatzustandes	241
Volumenverhältnisse der einfachen und zusammengesetzten Gase	243
Mathematische Betrachtungen, um aus der Molecularbewegung den Ausdruck, welcher die Expansivkraft des Gases darstellt, abzuleiten	247
Geschwindigkeit der Molecüle	254
Verhältniss zwischen der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung und der ganzen im Gase vorhandenen lebendigen Kraft	256

Abhandlung XV.

Ueber die mittlere Länge der Wege, welche bei der Molecularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Molecülen zurückgelegt werden	260 bis 276
Einwände von Buys-Ballot gegen die in der vorigen Abhandlung entwickelte Ansicht über den gasförmigen Zustand	260
Bemerkungen über die Molecularkräfte und Begriff der Wirkungssphäre	262
Beziehung zwischen dem Falle, wo nur Ein Molecül sich bewegt, während die anderen in Ruhe sind, und dem, wo sich alle bewegen	264
Wahrscheinlichkeit, dass ein Molecül auf einer gewissen Strecke ein anderes trifft	267

	Seite
Ausdruck der mittleren Weglänge und Beziehung zwischen derselben und dem Radius der Wirkungssphären	270
Zahlenbeispiel	273
Beziehung der verschiedenen wirklich vorkommenden Wege zur mittleren Weglänge	274
Aeusserlich wahrnehmbares Verhalten der Gase	275

Abhandlung XVI.

Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper	277 bis 326
Einleitende Bemerkungen	277
Feststellung des zu betrachtenden Falles	278
Verhalten der von einer unendlich dünnen Schicht ausgesandten Molecüle	280
Verhalten der in einer unendlich dünnen Schicht gleichzeitig befindlichen Molecüle	290
Verhalten der Molecüle, welche während der Zeiteinheit durch eine gegebene Ebene gehen	298
Beziehung zwischen den gleichzeitig in einer Schicht befindlichen und den von derselben Schicht ausgesandten Molecülen	305
Endresultate	316

Abhandlung XVII.

Ueber die Natur des Ozon	327 bis 334
Beobachtung von Schönbein	327
Hypothese über die Natur des Ozon	328
Entstehungsweisen des Ozon	328
Entgegengesetzt electriche Zustände der beiden Atome eines gewöhnlichen Sauerstoffmolecüls	329
Zurückführung des Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff	330
Oxydirende Wirkung des Ozon	331
Desoxydirende Wirkung des Ozon	332
Vergleichung des Ozon mit dem in Superoxyden lose gebundenen Sauerstoffe	332

Abhandlung XVIII.

Ueber den Unterschied zwischen activem und gewöhnlichem Sauerstoffe	335 bis 351
Neuere experimentelle Untersuchungen über Ozon	335
Die in der vorigen Abhandlung gegebene Erklärung des Ozon in den Hauptpuncten bestätigt	336

	Seite
Ansicht von Brodie über die gegenseitige Reduction zweier Superoxyde	339
Zusammenfassung der Hauptpuncte der bisherigen Erklärung .	340
Electronegativer Zustand des Ozon	341
Volumenverhältnisse des Ozon	342
Vervollständigte Erklärung des activen Sauerstoffes	345
Ansichten verschiedener Beobachter über die Natur des Ozon .	345
Wahrscheinliche Zusammensetzung der Molecüle, welche das Ozon enthalten	347
Beständigkeit des Zustandes der mit anderen Molecülen verbun- denen Atome	349
Bemerkungen über das Antozon	349

ABHANDLUNG IX.

Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie.

Vorgetragen in der Züricher naturforschenden Gesellschaft am 24. April 1865, abgedruckt in der Vierteljahrsschrift dieser Gesellschaft Bd. X, S. 1; Pogg. Ann. Juliheft 1865, Bd. CXXV, S. 353; Journ. de Liouville 2^e sér. t. X, p. 361¹⁾.

In meinen bisherigen Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie habe ich vorzugsweise den Zweck verfolgt, eine sichere Basis für die Theorie zu gewinnen, indem ich namentlich den zweiten Hauptsatz, welcher dem Verständnisse viel schwerer zugänglich ist als der erste, in seine einfachste und zugleich allgemeinste Form zu bringen und seine Nothwendigkeit zu beweisen suchte. Specielle Anwendungen habe ich nur in soweit durchgenommen, als sie mir entweder als Beispiele zur Erläuterung zweckmässig oder für die Praxis von besonderem Interesse zu sein schienen.

Je mehr nun aber die mechanische Wärmetheorie in ihren Principien als richtig anerkannt wird, desto mehr tritt in physikalischen und mechanischen Kreisen das Bestreben hervor, sie auf verschiedenartige Erscheinungen anzuwenden, und da die be-

¹⁾ Diese Abhandlung, welche erst nach dem Erscheinen des ersten Theiles der Abhandlungensammlung veröffentlicht ist, steht mit den dort vereinigten Abhandlungen in innigem Zusammenhange, und ich lasse sie daher den Anfang des zweiten Theiles bilden, damit sie sich auch äusserlich möglichst nahe an den ersten Theil anschliesse.

treffenden Differentialgleichungen etwas anders behandelt werden müssen, als die sonst gewöhnlich vorkommenden Differentialgleichungen von äusserlich ähnlichen Gestalten, so stösst man bei den Rechnungen häufig auf Schwierigkeiten, welche der Ausführung hinderlich in den Weg treten, oder zu Fehlern Veranlassung geben. Unter diesen Umständen habe ich geglaubt, den Physikern und Mechanikern einen Dienst zu erweisen, wenn ich die Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie, indem ich von ihren allgemeinsten Formen ausgehe, in verschiedene andere auf specielle Voraussetzungen bezügliche Formen bringe, in welchen sie sich auf die verschiedenartigen besonderen Fälle unmittelbar anwenden lassen, und demnach bequemer für den Gebrauch sind, als in jenen allgemeinen Formen.

§. 1. Die ganze mechanische Wärmetheorie beruht auf zwei Hauptsätzen, dem Satze von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit und dem Satze von der Aequivalenz der Verwandlungen.

Um den ersten Satz analytisch auszudrücken, denken wir uns irgend einen Körper, welcher seinen Zustand ändert, und betrachten die Wärmemenge, welche ihm während dieser Zustandsänderung mitgetheilt werden muss. Bezeichnen wir diese Wärmemenge mit Q , wobei eine vom Körper abgegebene Wärmemenge als aufgenommene negative Wärmemenge gerechnet werden soll, so gilt für das einer unendlich kleinen Zustandsänderung entsprechende Element dQ der aufgenommenen Wärme folgende Gleichung:

$$(I) \quad dQ = dU + AdW.$$

Hierin bedeutet U die Grösse, welche ich zuerst in meiner Abhandlung von 1850 in die Wärmelehre eingeführt und als die Summe der hinzugekommenen freien Wärme und der zu innerer Arbeit verbrauchten Wärme definirt habe¹⁾. W. Thomson hat für diese Grösse später den Namen *Energie* des Körpers vorgeschlagen²⁾, welcher Benennungsweise ich mich, als einer sehr zweckmässig gewählten, angeschlossen habe, wobei ich aber doch glaube, dass man sich vorbehalten kann, in solchen Fällen, wo die beiden in U enthaltenen Bestandtheile einzeln angedeutet werden müssen, auch den Ausdruck *Wärme- und Werkinhalt* zu gebrauchen, welcher meine ursprüngliche Definition in etwas vereinfachter Form wiedergibt. W bedeutet die während der Zustandsänderung des

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. LXXIX, S. 385, und diese Sammlung Abth. I, S. 33.

²⁾ Phil. Mag. 4th Ser. Vol. IX, p. 523.

Verschiedene Formen der Hauptgleichungen. 3

Körpers gethane äussere Arbeit, und A das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit oder kürzer *das calorische Aequivalent der Arbeit*. Hiernach ist AW die nach Wärmemaasse gemessene äussere Arbeit oder, gemäss einer kürzlich von mir vorgeschlagenen bequemerem Benennungsweise, das äussere *Werk*¹⁾.

Wenn man der Kürze wegen das äussere Werk durch einen einfachen Buchstaben bezeichnet, indem man setzt:

$$AW = w,$$

so kann man die vorige Gleichung folgendermaassen schreiben:

$$(Ia.) \quad dQ = dU + dw.$$

Um den zweiten Hauptsatz auf die einfachste Art analytisch auszudrücken, wollen wir annehmen, die Veränderungen, welche der Körper erleidet, bilden einen *Kreisprocess*, durch welchen der Körper schliesslich wieder in seinen Anfangszustand zurückkommt. Unter dQ sei wieder ein Element der aufgenommenen Wärme verstanden, und T bedeute die vom absoluten Nullpunkte an gezählte Temperatur, welche der Körper in dem Momente hat, wo er dieses Wärmeelement aufnimmt, oder, falls der Körper in seinen verschiedenen Theilen verschiedene Temperaturen hat, die Temperatur des Theiles, welcher das Wärmeelement dQ aufnimmt. Wenn man dann das Wärmeelement durch die dazugehörige absolute Temperatur dividirt, und den dadurch entstehenden Differentialausdruck für den ganzen Kreisprocess integrirt, so gilt für das so gebildete Integral die Beziehung:

$$(II.) \quad \int \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

worin das Gleichheitszeichen in solchen Fällen anzuwenden ist, wo alle Veränderungen, aus denen der Kreisprocess besteht, *in umkehrbarer Weise* vor sich gehen, während in solchen Fällen, wo die Veränderungen *in nicht umkehrbarer Weise* geschehen, das Zeichen $<$ gilt²⁾.

¹⁾ [Siehe Zusatz A zu Abhandlung VI.]

²⁾ In meiner Abhandlung „über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie“ [Abhandlung IV. dieser Sammlung] in welcher ich zuerst den auf Kreisprocessen bezüglichen allgemeinsten Ausdruck des zweiten Hauptsatzes gegeben habe, habe ich das Vorzeichen des darin vorkommenden Differentials dQ anders gewählt als hier, indem dort ein von dem veränderlichen Körper an ein Wärmereservoir abgegebenes Wärmeelement positiv, und ein einem Wärmereservoir entzogenes Wärmeelement negativ gerechnet ist. Bei dieser Wahl der Vorzeichen, welche bei

§. 2. Wir wollen nun zunächst die in der Gleichung (Ia.) vorkommenden Grössen in Bezug auf ihr Verhalten bei verschiedenen Arten von Veränderungen des Körpers näher betrachten.

Das *äussere Werk* w , welches gethan wird, während der Körper aus einem gegebenen Anfangszustande in einen bestimmten anderen Zustand übergeht, hängt nicht bloss vom Anfangs- und Endzustande, sondern auch noch von der Art des Ueberganges ab.

Erstens kommt es darauf an, ob die äusseren Kräfte, welche auf den Körper wirken, und welche entweder von den ihnen entgegenwirkenden eigenen Kräften des Körpers überwunden werden oder umgekehrt diese letzteren überwinden (wonach wir das äussere Werk als positives oder negatives unterscheiden), den eigenen Kräften des Körpers in jedem Augenblicke gleich oder von ihnen verschieden sind, wobei natürlich Verschiedenheiten immer nur in dem Sinne vorkommen können, dass die überwindende Kraft grösser ist, als die überwundene. Man kann nun freilich sagen, dass jederzeit, wenn überhaupt eine Kraft eine andere überwinden soll, sie dazu grösser sein muss als diese; da aber der Unterschied zwischen ihnen beliebig klein sein kann, so kann man den Fall, wo absolute Gleichheit stattfindet, als den Grenzfall ansehen, der, wenn er auch in der Wirklichkeit nie erreicht wird, doch theoretisch noch als möglich zu betrachten ist. Wenn Kraft und Gegenkraft verschieden sind, so ist die Art, wie die Veränderung vor sich geht, eine nicht umkehrbare.

Zweitens hängt, wenn festgesetzt ist, dass die Veränderung in umkehrbarer Weise vor sich gehen soll, das äussere Werk noch davon ab, welches die Zwischenzustände sind, die der Körper beim Uebergange aus dem Anfangszustande in den Endzustand nach einander durchläuft, oder, wie man sich bildlich ausdrücken kann, *auf welchem Wege* der Körper aus dem Anfangszustande in den Endzustand übergeht.

gewissen allgemeinen theoretischen Betrachtungen bequem ist, hat man statt II.) zu schreiben:

$$\int \frac{dQ}{T} \geq 0.$$

In der vorliegenden Abhandlung aber ist die im Texte getroffene Wahl, wonach eine von dem veränderlichen Körper aufgenommene Wärmemenge als positiv und eine von ihm abgegebene Wärmemenge als negativ gerechnet wird, überall beibehalten.

Die *Energie* U des Körpers, deren Element sich in der Gleichung (Ia.) neben demjenigen des äusseren Werkes befindet, verhält sich ganz anders. Wenn der Anfangs- und Endzustand des Körpers gegeben sind, so ist dadurch die Veränderung, welche die Energie erleidet, vollständig bestimmt, ohne dass man zu wissen braucht, wie der Uebergang aus dem einen Zustande in den anderen stattgefunden hat, indem weder der Weg des Ueberganges noch der Umstand, ob der Uebergang in umkehrbarer oder nicht umkehrbarer Weise geschieht, auf die dabei eintretende Aenderung der Energie einen Einfluss hat. Wenn also der Anfangszustand und der ihm entsprechende Werth der Energie als gegeben vorausgesetzt werden, so kann man sagen, dass die Energie durch den augenblicklich stattfindenden Zustand des Körpers vollständig bestimmt ist.

Was endlich die während der Zustandsänderung von dem Körper aufgenommene *Wärme* Q anbetrifft, so muss diese, weil sie die Summe aus der Energieänderung und dem gethanen äusseren Werke ist, von der Art, in welcher der Uebergang des Körpers aus dem einen Zustande in den anderen stattfindet, in gleicher Weise abhängen, wie das äussere Werk.

Um nun das Gebiet, welches wir zunächst zu betrachten haben, abzugrenzen, möge im Folgenden so lange, bis ausdrücklich gesagt wird, dass die nicht umkehrbaren Veränderungen auch in die Untersuchung mit einbegriffen werden sollen, immer vorausgesetzt werden, *dass wir es nur mit umkehrbaren Veränderungen zu thun haben.*

Die Gleichung (Ia.), welche den ersten Hauptsatz ausdrückt, gilt sowohl für umkehrbare als auch für nicht umkehrbare Veränderungen, und man braucht sie daher, um sie speciell auf umkehrbare Veränderungen anzuwenden, äusserlich in keiner Weise zu modificiren, sondern muss nur festsetzen, dass unter w und Q dasjenige äussere Werk und diejenige Wärmemenge verstanden werden sollen, welche umkehrbaren Veränderungen entsprechen.

In der Beziehung (II.), welche den zweiten Hauptsatz ausdrückt, hat man, wenn sie auf umkehrbare Veränderungen angewandt werden soll, erstens ebenfalls unter Q die Wärmemenge zu verstehen, welche sich auf umkehrbare Veränderungen bezieht, und zweitens hat man statt des doppelten Zeichens \leq einfach das Gleichheitszeichen anzuwenden. Man erhält also für alle umkehrbaren Kreisprocesse die Gleichung:

$$(IIa.) \quad \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

§. 3. Um mit den Gleichungen (Ia.) und (IIa.) rechnen zu können, wollen wir annehmen, der Zustand des betrachteten Körpers sei durch irgend welche Grössen bestimmt. Fälle, welche besonders oft vorkommen, sind die, wo der Zustand des Körpers durch seine Temperatur und sein Volumen, oder durch seine Temperatur und den Druck, unter welchem er steht, oder endlich durch sein Volumen und den Druck bestimmt ist. Wir wollen uns aber nicht gleich an besondere Grössen binden, sondern wollen zunächst annehmen, der Zustand des Körpers sei durch zwei beliebige Grössen, welche x und y heissen mögen, bestimmt, und diese Grössen wollen wir in den Rechnungen als die unabhängigen Veränderlichen betrachten. Natürlich steht es uns dann bei specielleren Anwendungen immer frei, unter einer dieser Veränderlichen oder unter beiden eine oder zwei der vorher genannten Grössen, Temperatur, Volumen und Druck, zu verstehen.

Wenn die Grössen x und y den Zustand des Körpers bestimmen, so muss die Grösse U , die Energie des Körpers, welche nur von dem augenblicklich stattfindenden Zustande des Körpers abhängt, sich durch eine Function dieser beiden Veränderlichen darstellen lassen.

Anders verhält es sich mit den Grössen w und Q . Die Differentialcoefficienten dieser Grössen, welche wir folgendermaassen bezeichnen wollen:

$$(1) \quad \frac{dw}{dx} = m; \quad \frac{dw}{dy} = n$$

$$(2) \quad \frac{dQ}{dx} = M; \quad \frac{dQ}{dy} = N,$$

sind bestimmte Functionen von x und y . Wenn nämlich festgesetzt wird, dass die Veränderliche x in $x + dx$ übergehen soll, während y unverändert bleibt, und dass diese Zustandsänderung des Körpers in umkehrbarer Weise geschehen soll, so handelt es sich um einen vollkommen bestimmten Vorgang, und es muss daher auch das dabei gethane äussere Werk ein bestimmtes sein, woraus weiter folgt, dass der Bruch $\frac{dw}{dx}$ ebenfalls einen bestimmten Werth haben muss. Ebenso verhält es sich, wenn festgesetzt wird, dass y in $y + dy$ übergehen soll, während x constant bleibt.

Verschiedene Formen der Hauptgleichungen. 7

Wenn hiernach die Differentialcoefficienten des äusseren Werkes w bestimmte Functionen von x und y sind, so muss zufolge der Gleichung (Ia.) auch von den Differentialcoefficienten der vom Körper aufgenommenen Wärme Q dasselbe gelten, dass auch sie bestimmte Functionen von x und y sind.

Bilden wir nun aber für dw und dQ ihre Ausdrücke in dx und dy , indem wir unter Vernachlässigung der Glieder, welche in Bezug auf dx und dy von höherer Ordnung sind, schreiben:

$$(3) \quad dw = m dx + n dy$$

$$(4) \quad dQ = M dx + N dy,$$

so erhalten wir dadurch zwei vollständige Differentialgleichungen, welche sich nicht integriren lassen, so lange die Veränderlichen x und y von einander unabhängig sind, indem die Grössen m , n und M , N der Bedingungsgleichung der Integrabilität, nämlich:

$$\frac{dm}{dy} = \frac{dn}{dx} \text{ resp. } \frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx},$$

nicht genügen. Die Grössen w und Q gehören also zu denjenigen, welche in der mathematischen Einleitung zur ersten Abtheilung meiner Abhandlungensammlung besprochen wurden, deren Eigenthümlichkeit darin besteht, dass zwar ihre Differentialcoefficienten bestimmte Functionen der beiden unabhängigen Veränderlichen sind, dass sie selbst aber nicht durch solche Functionen dargestellt werden können, sondern sich erst dann bestimmen lassen, wenn noch eine weitere Beziehung zwischen den Veränderlichen gegeben und dadurch der Weg der Veränderungen vorgeschrieben ist.

§. 4. Kehren wir nun zur Gleichung (Ia.) zurück und setzen darin für dw und dQ die Ausdrücke (3) und (4) und zerlegen ebenso dU in seine beiden auf dx und dy bezüglichen Theile, so lautet die Gleichung:

$$M dx + N dy = \left(\frac{dU}{dx} + m \right) dx + \left(\frac{dU}{dy} + n \right) dy.$$

Da diese Gleichung für alle beliebigen Werthe von dx und dy gültig sein muss, so zerfällt sie in folgende zwei:

$$M = \frac{dU}{dx} + m$$

$$N = \frac{dU}{dy} + n.$$

Differentiiren wir die erste dieser Gleichungen nach y und die zweite nach x , so erhalten wir

$$\frac{dM}{dy} = \frac{d^2 U}{dx dy} + \frac{dm}{dy}$$

$$\frac{dN}{dx} = \frac{d^2 U}{dy dx} + \frac{dn}{dx}.$$

Nun ist auf U der für jede Function von zwei unabhängigen Veränderlichen geltende Satz anzuwenden, dass, wenn man sie nach den beiden Veränderlichen differentiirt, die Ordnung der Differentiationen gleichgültig ist, so dass man setzen kann:

$$\frac{d^2 U}{dx dy} = \frac{d^2 U}{dy dx}.$$

Wenn man unter Berücksichtigung dieser letzten Gleichung die zweite der beiden vorigen Gleichungen von der ersten abzieht, so kommt:

$$(5) \quad \frac{dM}{dy} - \frac{dN}{dx} = \frac{dm}{dy} - \frac{dn}{dx}.$$

In ähnlicher Weise wollen wir nun auch die Gleichung (II a.) behandeln. Setzen wir in derselben für dQ seinen Werth aus (4) ein, so lautet sie:

$$\int \left(\frac{M}{T} dx + \frac{N}{T} dy \right) = 0.$$

Wenn das hier an der linken Seite stehende Integral jedesmal, so oft x und y wieder zu ihren ursprünglichen Werthen gelangen, Null werden soll, so muss der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck das vollständige Differential einer Function von x und y sein, und es muss daher die oben besprochene Bedingungs-gleichung der Integrabilität erfüllt sein, welche für diesen Fall folgendermaassen lautet:

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{M}{T} \right) = \frac{d}{dx} \left(\frac{N}{T} \right).$$

Führt man hierin die Differentiationen aus, indem man bedenkt, dass die Temperatur T des Körpers ebenfalls als Function von x und y zu betrachten ist, so kommt:

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{dM}{dy} - \frac{M}{T^2} \cdot \frac{dT}{dy} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dN}{dx} - \frac{N}{T^2} \cdot \frac{dT}{dx},$$

oder anders geordnet:

$$(6) \quad \frac{dM}{dy} - \frac{dN}{dx} = \frac{1}{T} \left(M \frac{dT}{dy} - N \frac{dT}{dx} \right).$$

Den beiden so erhaltenen Gleichungen (5) und (6) wollen wir noch eine etwas andere äussere Gestalt geben. Um nicht zu viele verschiedene Buchstaben in den Formeln zu haben, wollen wir für M und N , welche als abgekürzte Zeichen für die Differentialcoefficienten $\frac{dQ}{dx}$ und $\frac{dQ}{dy}$ eingeführt sind, künftig wieder die Differentialcoefficienten selbst schreiben. Betrachten wir ferner die in (5) an der rechten Seite stehende Differenz, welche, wenn wir auch für m und n wieder die Differentialcoefficienten $\frac{dw}{dx}$ und $\frac{dw}{dy}$ schreiben, lautet:

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dy} \right),$$

so ist die durch diese Differenz dargestellte Grösse eine Function von x und y , die gewöhnlich als bekannt anzunehmen ist, indem die von aussen auf den Körper wirkenden Kräfte der directen Beobachtung zugänglich sind, und daraus dann weiter das äussere Werk bestimmt werden kann. Wir wollen diese Differenz, welche im Folgenden sehr häufig vorkommt, *die auf xy bezügliche Werkdifferenz* nennen, und dafür ein besonderes Zeichen einführen, indem wir setzen:

$$(7) \quad E_{xy} = \frac{d}{dy} \left(\frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dy} \right).$$

Durch diese Aenderungen in der Bezeichnung gehen die Gleichungen (5) und (6) über in:

$$(8) \quad \frac{d}{dy} \left(\frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dy} \right) = E_{xy}$$

$$(9) \quad \frac{d}{dy} \left(\frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dy} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dy} \cdot \frac{dQ}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dQ}{dy} \right).$$

Diese beiden Gleichungen bilden die auf umkehrbare Veränderungen bezüglichen analytischen Ausdrücke der beiden Hauptsätze für den Fall, wo der Zustand des Körpers durch zwei beliebige Veränderliche bestimmt ist. Aus diesen Gleichungen ergibt sich sofort noch eine dritte, welche insofern einfacher ist, als sie

nur die Differentialcoefficienten erster Ordnung von Q enthält, nämlich:

$$(10) \quad \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dQ}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dQ}{dy} = TE_{xy}.$$

§. 5. Besonders einfach werden die drei vorstehenden Gleichungen, wenn man als eine der unabhängigen Veränderlichen die Temperatur des Körpers wählt. Wir wollen zu dem Zwecke $y = T$ setzen, so dass nun die noch unbestimmt gelassene Grösse x und die Temperatur T die beiden unabhängigen Veränderlichen sind. Wenn $y = T$ ist, so folgt daraus ohne Weiteres, dass

$$\frac{dT}{dy} = 1$$

ist. Was ferner den Differentialcoefficienten $\frac{dT}{dx}$ anbetrifft, so ist bei der Bildung desselben vorausgesetzt, dass, während x in $x + dx$ übergeht, die andere Veränderliche, welche bisher y hiess, constant bleibe. Da nun gegenwärtig T selbst die andere Veränderliche ist, welche in dem Differentialcoefficienten als constant vorausgesetzt wird, so folgt daraus, dass man zu setzen hat:

$$\frac{dT}{dx} = 0.$$

Bilden wir nun zunächst die auf xT bezügliche Werkdifferenz, so lautet diese:

$$(11) \quad E_{xT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dT} \right),$$

und unter Anwendung dieses Werthes gehen die Gleichungen (8), (9) und (10) über in:

$$(12) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = E_{xT}$$

$$(13) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dx}$$

$$(14) \quad \frac{dQ}{dx} = TE_{xT}.$$

Wenn man das in (14) gegebene Product TE_{xT} statt des Differentialcoefficienten $\frac{dQ}{dx}$ in die Gleichung (12) einsetzt, und es, wie dort vorgeschrieben ist, nach T differentiirt, so erhält man noch folgende einfache Gleichung:

$$(15) \quad \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = T \frac{dE_{xT}}{dT}.$$

§. 6. Bisher haben wir über die äusseren Kräfte, denen der Körper unterworfen ist, und auf welche sich das bei Zustandsänderungen gethane äussere Werk bezieht, keine besonderen Annahmen gemacht. Wir wollen nun einen Fall näher betrachten, welcher vorzugsweise häufig vorkommt, nämlich den, wo die einzige vorhandene äussere Kraft, oder wenigstens die einzige, welche bedeutend genug ist, um bei den Rechnungen Berücksichtigung zu verdienen, ein auf die Oberfläche des Körpers wirkender Druck ist, welcher an allen Punkten gleich stark und überall normal gegen die Oberfläche gerichtet ist.

In diesem Falle wird nur bei Volumenänderungen des Körpers äusseres Werk gethan. Nennen wir den auf die Flächeneinheit bezogenen Druck p , so ist die äussere *Arbeit*, welche gethan wird, wenn das Volumen v um dv zunimmt:

$$dW = p dv,$$

und demgemäss das äussere *Werk*, d. h. die nach Wärmemaasse gemessene äussere Arbeit:

$$(16) \quad dw = Ap dv.$$

Denken wir uns nun, dass der Zustand des Körpers durch zwei beliebige Veränderliche x und y bestimmt sei, so sind der Druck p und das Volumen v als Functionen von x und y zu betrachten. Wir können also die vorige Gleichung in folgender Form schreiben:

$$dw = Ap \left(\frac{dv}{dx} dx + \frac{dv}{dy} dy \right),$$

woraus folgt:

$$(17) \quad \begin{cases} \frac{dw}{dx} = Ap \frac{dv}{dx} \\ \frac{dw}{dy} = Ap \frac{dv}{dy} \end{cases}$$

Setzen wir diese Werthe von $\frac{dw}{dx}$ und $\frac{dw}{dy}$ in den in (7) gegebenen Ausdruck von E_{xy} ein, und führen die darin angedeuteten zweiten Differentiationen aus, und berücksichtigen zugleich, dass $\frac{d^2 v}{dx dy} = \frac{d^2 v}{dy dx}$ sein muss, so erhalten wir:

$$(18) \quad E_{xy} = A \left(\frac{dp}{dy} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dy} \right).$$

Diesen Werth von E_{xy} haben wir auf die Gleichungen (8) und (10) anzuwenden.

Sind x und T die beiden unabhängigen Veränderlichen, so erhält man, ganz der vorigen Gleichung entsprechend:

$$(19) \quad E_{xT} = A \left(\frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dT} \right),$$

welchen Werth man auf die Gleichungen (12), (14) und (15) anzuwenden hat.

Die einfachsten Formen nimmt der in (18) gegebene Ausdruck an, wenn man entweder das Volumen oder den Druck als eine der unabhängigen Veränderlichen, oder wenn man Volumen und Druck als die beiden unabhängigen Veränderlichen wählt. Für diese Fälle geht nämlich die Gleichung (18), wie sich leicht ersehen lässt, über in:

$$(20) \quad E_{vy} = A \frac{dp}{dy}$$

$$(21) \quad E_{py} = -A \frac{dv}{dy}$$

$$(22) \quad E_{vp} = A.$$

Will man endlich in den Fällen, wo entweder das Volumen oder der Druck als eine unabhängige Veränderliche gewählt ist, die Temperatur als andere unabhängige Veränderliche wählen, so braucht man nur in den Gleichungen (20) und (21) T an die Stelle von y zu setzen.

§. 7. Unter den vorher genannten Umständen, wo die einzige vorhandene fremde Kraft ein gleichmässiger und normaler Oberflächendruck ist, pflegt man als unabhängige Veränderliche, welche den Zustand des Körpers bestimmen sollen, am häufigsten die im vorigen Paragraphen zuletzt genannten Grössen zu wählen, nämlich Volumen und Temperatur, oder Druck und Temperatur oder endlich Volumen und Druck. Die für diese drei Fälle geltenden Systeme von Differentialgleichungen will ich, obwohl sie sich leicht aus den obigen allgemeineren Systemen ableiten lassen, doch ihrer häufigen Anwendung wegen hier in übersichtlicher Weise zusammenstellen. Das erste System ist dasjenige, welches

ich in meinen Abhandlungen bei Betrachtung specieller Fälle immer angewandt habe.

Wenn v und T als unabhängige Veränderliche gewählt sind:

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = A \frac{dp}{dT} \\ \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dv} \\ \frac{dQ}{dv} = A T \frac{dp}{dT} \\ \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = A T \frac{d^2 p}{dT^2} \end{array} \right.$$

Wenn p und T als unabhängige Veränderliche gewählt sind:

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dp} \right) - \frac{d}{dp} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = -A \frac{dv}{dT} \\ \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dp} \right) - \frac{d}{dp} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dp} \\ \frac{dQ}{dp} = -A T \frac{dv}{dT} \\ \frac{d}{dp} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = -A T \frac{d^2 v}{dT^2} \end{array} \right.$$

Wenn v und p als unabhängige Veränderliche gewählt sind:

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dp} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dp} \right) = A \\ \frac{d}{dp} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dp} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dp} \cdot \frac{dQ}{dv} - \frac{dT}{dv} \cdot \frac{dQ}{dp} \right) \\ \frac{dT}{dp} \cdot \frac{dQ}{dv} - \frac{dT}{dv} \cdot \frac{dQ}{dp} = A T \end{array} \right.$$

§. 8. Unter den Fällen, auf welche die Gleichungen des vorigen Paragraphen Anwendung finden, ist der einfachste der, wo ein homogener Körper von durchweg gleicher Temperatur gegeben ist, welcher unter einem gleichmässigen und normalen Oberflächendrucke steht, und bei Aenderung der Temperatur und des Druckes sein Volumen ändern kann, ohne dabei seinen Aggregatzustand zu ändern.

In diesem Falle hat der Differentialcoefficient $\frac{dQ}{dT}$ eine ein-

fache physikalische Bedeutung. Denken wir uns nämlich, dass das Gewicht des Körpers eine Gewichtseinheit sei, so bedeutet dieser Differentialcoefficient, je nachdem bei seiner Bildung das Volumen oder der Druck als constant vorausgesetzt ist, die specifische Wärme bei constantem Volumen oder die specifische Wärme bei constantem Drucke.

Es ist in solchen Fällen, wo die Natur des Gegenstandes es mit sich bringt, dass man die unabhängigen Veränderlichen oft wechseln muss, und wo daher Differentialcoefficienten vorkommen, welche sich nur dadurch von einander unterscheiden, dass die Grösse, welche bei der Differentiation als constant vorausgesetzt wurde, in ihnen verschieden ist, bequem, diesen Unterschied durch ein äusseres Merkmal anzudeuten, damit man ihn nicht immer in Worten anzugeben braucht. Ich will dieses dadurch thun, dass ich den Differentialcoefficienten in Klammern schliesse, und die Grösse, welche bei der Differentiation als constant vorausgesetzt ist, mit einem über ihr angebrachten wagrechten Striche versehen, als Index daneben schreibe. Hiernach sind also die beiden Differentialcoefficienten, welche die specifische Wärme bei constantem Volumen und bei constantem Drucke bedeuten, folgendermaassen zu schreiben:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\bar{v}} \text{ und } \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\bar{p}}.$$

Ferner ist von den drei Grössen, welche in unserem gegenwärtigen Falle bei der Bestimmung des Zustandes des Körpers in Betracht kommen, nämlich Temperatur, Volumen und Druck, jede als Function der beiden anderen anzusehen, und man kann daher folgende sechs Differentialcoefficienten bilden:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}}, \left(\frac{dp}{dv}\right)_{\bar{T}}; \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}}, \left(\frac{dv}{dp}\right)_{\bar{T}}; \left(\frac{dT}{dv}\right)_{\bar{p}}, \left(\frac{dT}{dp}\right)_{\bar{v}}.$$

Bei diesen Differentialcoefficienten könnte man die Indices, welche angeben, welche Grösse bei jeder Differentiation als constant vorausgesetzt ist, fortlassen, wenn man ein- für allemal festsetzte, dass von den drei Grössen T , v und p diejenige, welche in dem Differentialcoefficienten nicht vorkommt, als constant zu betrachten ist. Indessen der Uebersichtlichkeit wegen und weil im Folgenden auch Differentialcoefficienten zwischen denselben Grössen vorkommen, bei denen die als constant vorausgesetzte Grösse eine

andere ist als hier, wollen wir, wenigstens in den zunächst folgenden Gleichungen, die Indices mitschreiben.

Es erleichtert nun die mit diesen sechs Differentialcoefficienten anzustellenden Rechnungen, wenn man die zwischen ihnen stattfindenden Beziehungen im Voraus feststellt.

Zuerst ist klar, dass unter den sechs Differentialcoefficienten dreimal je zwei vorkommen, welche einander reciprok sind. Nehmen wir z. B. die Grösse v als constant an, so hängen die beiden anderen Grössen T und p so unter einander zusammen, dass jede von ihnen einfach als Function der anderen anzusehen ist. Ebenso stehen, wenn p als constant angenommen wird, T und v , und wenn T als constant angenommen wird, v und p in dieser einfachen Beziehung zu einander. Man hat also zu setzen:

$$(26) \quad \frac{1}{\left(\frac{dT}{dp}\right)_v} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v; \quad \frac{1}{\left(\frac{dT}{dv}\right)_p} = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p; \quad \frac{1}{\left(\frac{dp}{dv}\right)_T} = \left(\frac{dv}{dp}\right)_T.$$

Um ferner die Beziehung zwischen den drei Paaren von Differentialcoefficienten zu erhalten, wollen wir beispielsweise p als Function von T und v betrachten. Dann hat man die vollständige Differentialgleichung:

$$dp = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_T dv.$$

Wenn wir nun diese Gleichung auf den Fall anwenden wollen, wo p constant ist, so haben wir in ihr zu setzen:

$$dp = 0 \text{ und } dv = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dT,$$

wodurch sie übergeht in:

$$0 = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_T \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dT.$$

Wenn man hieraus dT forthebt, und dann noch mit $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$ dividirt, so erhält man:

$$(27) \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_T \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot \left(\frac{dT}{dp}\right)_v = -1.$$

Mit Hülfe dieser Gleichung in Verbindung mit den Gleichungen (26) kann man jeden der sechs Differentialcoefficienten durch

ein Product oder durch einen Bruch aus zwei anderen Differentialcoefficienten darstellen.

§. 9. Kehren wir nun zur Betrachtung der Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe des gegebenen Körpers zurück, und bezeichnen die specifische Wärme bei constantem Volumen mit c und die specifische Wärme bei constantem Drucke mit C , so haben wir, wenn wir das Gewicht des Körpers als eine Gewichtseinheit annehmen, zu setzen:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = c; \quad \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C.$$

Ferner ist gemäss den Gleichungen (23) und (24):

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)_T = AT\left(\frac{dp}{dT}\right)_v; \quad \left(\frac{dQ}{dp}\right)_T = -AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_p.$$

Hiernach kann man folgende vollständige Differentialgleichungen bilden:

$$(28) \quad dQ = cdT + AT\left(\frac{dp}{dT}\right)_v dv$$

$$(29) \quad dQ = CdT - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_p dp.$$

Aus der Vergleichung dieser beiden Ausdrücke von dQ ergibt sich sofort die Beziehung zwischen den beiden specifischen Wärmen c und C . Gehen wir nämlich von der letzten Gleichung aus, welche sich auf T und p als unabhängige Veränderliche bezieht, so kann man daraus eine Gleichung ableiten, welche sich auf T und v als unabhängige Veränderliche bezieht. Man braucht dazu nur p als Function von T und v zu betrachten, und demgemäss zu schreiben:

$$dp = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_T dv.$$

Durch Einsetzung dieses Werthes von dp in die Gleichung (29) geht sie über in:

$$dQ = \left[C - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_v \right] dT - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot \left(\frac{dp}{dv}\right)_T dv.$$

Wenn man hierin das im letzten Gliede stehende Product zweier

Differentialcoefficienten mit Hilfe der Gleichung (27) durch einen einfachen Differentialcoefficienten ersetzt, so kommt:

$$dQ = \left[C - AT \left(\frac{dv}{dT} \right)_p \cdot \left(\frac{dp}{dT} \right)_v \right] dT + AT \left(\frac{dp}{dT} \right)_v dv.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck von dQ mit dem in (28) gegebenen, und bedenkt, dass der Factor von dT in beiden Ausdrücken gleich sein muss, so erhält man folgende die Beziehung zwischen den beiden specifischen Wärmen ausdrückende Gleichung:

$$(30) \quad c = C - AT \left(\frac{dv}{dT} \right)_p \cdot \left(\frac{dp}{dT} \right)_v.$$

Der hier vorkommende Differentialcoefficient $\left(\frac{dv}{dT} \right)_p$ stellt die Ausdehnung des Körpers durch Temperaturerhöhung dar, und ist der Regel nach als bekannt vorauszusetzen. Der andere Differentialcoefficient $\left(\frac{dp}{dT} \right)_v$ pflegt zwar bei festen und tropfbar flüssigen Körpern nicht unmittelbar durch Beobachtung bekannt zu sein, aber man kann nach (27) setzen:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_v = - \frac{\left(\frac{dv}{dT} \right)_p}{\left(\frac{dv}{dp} \right)_T},$$

und in diesem Bruche ist der im Zähler stehende Differentialcoefficient wieder der vorher besprochene, und der im Nenner stehende Differentialcoefficient stellt, wenn er mit dem negativen Vorzeichen genommen wird, die Volumenverringerung durch Druckvermehrung oder die Zusammendrückbarkeit dar, welche man bei einer Anzahl von Flüssigkeiten direct gemessen hat, und bei festen Körpern aus dem Elasticitätscoefficienten näherungsweise berechnen kann. Durch Einführung dieses Bruches geht die Gleichung (30) über in:

$$(31) \quad c = C + AT \frac{\left(\frac{dv}{dT} \right)_p^2}{\left(\frac{dv}{dp} \right)_T}.$$

Bei der Anwendung dieser Gleichung zu numerischen Rechnungen ist noch zu beachten, dass man in den Differentialcoefficienten als Volumeneinheit den Cubus derjenigen Längeneinheit, welche bei der Bestimmung der Grösse A angewandt ist, und als Druckeinheit den Druck, welchen eine über eine Flächeneinheit verbreitete Gewichtseinheit ausübt, anwenden muss. Auf diese Einheiten hat man daher den Ausdehnungscoefficienten und den Zusammendrückungscoefficienten, wenn sie sich, wie es gewöhnlich der Fall ist, auf andere Einheiten beziehen, zu reduciren.

Da der Differentialcoefficient $\left(\frac{dv}{dp}\right)_T$ immer negativ ist, so folgt daraus, dass die spezifische Wärme bei constantem Volumen immer kleiner sein muss als diejenige bei constantem Drucke. Der andere Differentialcoefficient $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ ist im Allgemeinen eine positive Grösse. Beim Wasser ist er bei der Temperatur des Maximums der Dichte gleich Null, und demnach sind bei dieser Temperatur die beiden specifischen Wärmen gleich. Bei allen anderen Temperaturen, sowohl unter als über der Temperatur des Maximums der Dichte, ist die spezifische Wärme bei constantem Volumen kleiner als die bei constantem Drucke, denn, wenn auch der Differentialcoefficient $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ unter dieser Temperatur einen negativen Werth hat, so hat das doch auf den Werth der Formel keinen Einfluss, weil dieser Differentialcoefficient in ihr quadratisch vorkommt ¹⁾.

¹⁾ Um ein Beispiel von der Anwendung der Gleichung (31) zu erhalten, wollen wir das Wasser bei einigen bestimmten Temperaturen betrachten, und die Differenz zwischen den beiden specifischen Wärmen berechnen.

Nach den Beobachtungen von Kopp, deren Resultate in dem Lehrbuche der phys. und theor. Chemie S. 204 in einigen Zahlenreihen zusammengestellt sind, hat man für Wasser, wenn sein Volumen bei 4° als Einheit genommen wird, folgende Ausdehnungscoefficienten:

bei 0°	– 0,000061
„ 25°	+ 0,00025
„ 50°	+ 0,00045.

Nach den Beobachtungen von Grassi (*Ann. de chim. et de phys.* 3^e sér. t. XXXI, p. 437 und Krönig's Journ. für Physik des Auslandes Bd. II, S. 129) hat man für die Zusammendrückbarkeit des Wassers folgende Zahlen, welche die durch eine Druckzunahme um eine Atmosphäre verursachte Volu-

Verschiedene Formen der Hauptgleichungen. 19

Aus den Gleichungen (28) und (29) kann man auch leicht eine vollständige Differentialgleichung für Q ableiten, welche sich auf p und v als unabhängige Veränderliche bezieht. Man braucht dazu nur T als Function von p und v zu betrachten und demgemäss zu setzen

$$dT = \left(\frac{dT}{dp}\right)_v dp + \left(\frac{dT}{dv}\right)_p dv.$$

menverminderung als Bruchtheil des beim ursprünglichen Drucke stattfindenden Volumens angeben:

bei 0°	0,000050
„ 25°	0,000046
„ 50°	0,000044.

Wir wollen nun beispielsweise für die Temperatur von 25° die Rechnung durchführen.

Als Längeneinheit wählen wir das Meter und als Gewichtseinheit das Kilogramm. Dann haben wir als Volumeneinheit ein Cubikmeter anzunehmen, und da ein Kilogramm Wasser bei 4° den Raum von 0,001 Cubikmeter einnimmt, so müssen wir, um $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ zu erhalten, den oben angeführten Ausdehnungscoefficienten mit 0,001 multipliciren, also

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = 0,00000025 = 25 \cdot 10^{-9}.$$

Bei der Zusammendrückbarkeit ist dem Vorigen nach das Volumen, welches das Wasser bei der betreffenden Temperatur und beim ursprünglichen Drucke (den wir als den gewöhnlichen Druck einer Atmosphäre voraussetzen können) einnahm, als Einheit genommen. Dieses Volumen ist bei 25° gleich 0,001003 Cubikmeter. Ferner ist eine Atmosphäre Druck als Druckeinheit genommen, während wir den Druck eines Kilogramm auf ein Quadratmeter als Druckeinheit nehmen müssen, wonach eine Atmosphäre Druck durch 10333 dargestellt wird. Demgemäss haben wir zu setzen:

$$\left(\frac{dv}{dp}\right)_T = - \frac{0,000046 \cdot 0,001003}{10333} = - 45 \cdot 10^{-13}.$$

Ansserdem haben wir bei 25° zu setzen: $T = 273 + 25 = 298$, und für A wollen wir nach Joule $\frac{1}{424}$ annehmen. Diese Zahlenwerthe in die Gleichung (31) eingesetzt, giebt:

$$C - c = \frac{298}{424} \cdot \frac{25^3 \cdot 10^{-16}}{45 \cdot 10^{-13}} = 0,0098.$$

In derselben Weise ergeben sich aus den obigen Werthen des Ausdehnungscoefficienten und der Zusammendrückbarkeit bei 0° und 50° folgende Zahlen:

bei 0°	$C - c = 0,0005$
„ 50°	$C - c = 0,0358.$

Substituirt man in der Gleichung (29) diesen Werth für dT , so kommt:

$$\begin{aligned} dQ &= \left[C \left(\frac{dT}{dp} \right)_{\bar{v}} - AT \left(\frac{dv}{dT} \right)_{\bar{p}} \right] dp + C \left(\frac{dT}{dv} \right)_{\bar{p}} dv \\ &= \left(\frac{dT}{dp} \right)_{\bar{v}} \left[C - AT \left(\frac{dv}{dT} \right)_{\bar{p}} \cdot \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\bar{v}} \right] dp + C \left(\frac{dT}{dv} \right)_{\bar{p}} dv. \end{aligned}$$

Die im letzten Ausdrucke in der eckigen Klammer stehende Differenz ist nach (30) gleich c , und man kann daher die Gleichung so schreiben:

$$(32) \quad dQ = c \left(\frac{dT}{dp} \right)_{\bar{v}} dp + C \left(\frac{dT}{dv} \right)_{\bar{p}} dv.$$

§. 10. Die drei vollständigen Differentialgleichungen (28), (29) und (32) erfüllen nicht die Bedingung der unmittelbaren Integrabilität, was sich in Bezug auf die beiden ersten sofort aus den schon weiter oben aufgestellten Gleichungen ergibt. Führen wir nämlich in den Gleichungen, welche in den Systemen (23) und (24) zu unterst stehen, die Buchstaben c und C ein, so lauten sie:

$$(33) \quad \begin{cases} \left(\frac{dc}{dv} \right)_{\bar{T}} = AT \left(\frac{d^2p}{dT^2} \right)_{\bar{v}} \\ \left(\frac{dC}{dp} \right)_{\bar{T}} = -AT \left(\frac{d^2v}{dT^2} \right)_{\bar{p}} \end{cases}$$

Wenden wir nun für C , die spezifische Wärme bei constantem Drucke, die von Regnault experimentell gefundenen Werthe an, so erhalten wir für die beiden spezifischen Wärmen folgende Paare von Zahlen:

$$\begin{aligned} \text{bei } 0^\circ & \begin{cases} C = 1 \\ c = 0,9995 \end{cases} \\ \text{„ } 25^\circ & \begin{cases} C = 1,0016 \\ c = 0,9918 \end{cases} \\ \text{„ } 50^\circ & \begin{cases} C = 1,0042 \\ c = 0,9684 \end{cases} \end{aligned}$$

während die Gleichungen, welche erfüllt sein müssten, wenn (28) und (29) integrabel sein sollten, lauten:

$$\left(\frac{dc}{dv}\right)_{\bar{T}} = A \left[T \left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_{\bar{v}} + \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}} \right]$$

$$\left(\frac{dC}{dp}\right)_{\bar{T}} = -A \left[T \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_{\bar{p}} + \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} \right].$$

Aehnlich, nur etwas weitläufiger, ist der Nachweis zu führen, dass die Gleichung (32) nicht integrabel ist, was sich übrigens dem Vorigen nach auch von selbst versteht, da sie aus den Gleichungen (28) und (29) abgeleitet ist.

Die drei Gleichungen gehören also zu denjenigen vollständigen Differentialgleichungen, welche in der Einleitung zur ersten Abtheilung meiner Abhandlungsammlung besprochen sind, und welche sich erst dann integrieren lassen, wenn zwischen den Veränderlichen noch eine andere Relation gegeben und dadurch der Weg der Veränderungen vorgeschrieben ist.

Unter den mannigfachen Anwendungen, welche sich von den Gleichungen (28), (29) und (32) machen lassen, will ich hier nur eine als Beispiel anführen. Es soll angenommen werden, der Körper ändere in umkehrbarer Weise durch Druckänderung sein Volumen, ohne dass ihm dabei Wärme zugeführt oder entzogen werde. Es soll bestimmt werden, welche Volumenänderung unter diesen Umständen durch eine gewisse Druckänderung veranlasst wird, und wie sich die Temperatur dabei ändert, oder allgemeiner, welche Gleichungen unter diesen Umständen zwischen Temperatur, Volumen und Druck stattfinden.

Man erhält diese Gleichungen sofort, wenn man in den drei vorher genannten Gleichungen $dQ = 0$ setzt. Die Gleichung (28) giebt dann:

$$cdT + AT \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}} dv = 0.$$

Wenn man diese Gleichung durch dv dividirt, so ist der dadurch entstehende Bruch $\frac{dT}{dv}$ der auf diesen besonderen Fall bezügliche Differentialcoefficient von T nach v , welchen wir dadurch von anderen Differentialcoefficienten von T nach v unterscheiden wollen, dass wir \bar{Q} als Index daneben schreiben. Man erhält also:

$$(34) \quad \left(\frac{dT}{dv}\right)_{\bar{q}} = -\frac{AT}{c} \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}}$$

Ebenso erhält man aus der Gleichung (29):

$$(35) \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{\bar{q}} = \frac{AT}{C} \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}}$$

Aus der Gleichung (32) erhält man zunächst:

$$\left(\frac{dv}{dp}\right)_{\bar{q}} = -\frac{c}{C} \frac{\left(\frac{dT}{dp}\right)_{\bar{v}}}{\left(\frac{dT}{dv}\right)_{\bar{p}}}$$

wofür man nach (27) schreiben kann:

$$(36) \quad \left(\frac{dv}{dp}\right)_{\bar{q}} = \frac{c}{C} \left(\frac{dv}{dp}\right)_{\bar{T}}$$

Führt man in diese Gleichung noch für c seinen Werth aus (31) ein, so geht sie über in:

$$(37) \quad \left(\frac{dv}{dp}\right)_{\bar{q}} = \left(\frac{dv}{dp}\right)_{\bar{T}} + \frac{AT}{C} \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}}$$

§. 11. Wenn man die Gleichungen der beiden vorigen Paragraphen auf ein vollkommenes Gas anwendet, so nehmen sie noch bestimmtere und zugleich sehr einfache Formen an.

Für diesen Fall hat man zwischen den Grössen T , v und p als Ausdruck des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes die Gleichung:

$$(38) \quad pv = RT,$$

worin R eine Constante ist. Hieraus folgt:

$$(39) \quad \begin{cases} \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}} = \frac{R}{v}; & \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} = \frac{R}{p} \\ \left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_{\bar{v}} = 0; & \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_{\bar{p}} = 0. \end{cases}$$

Verbindet man die beiden letzten Gleichungen mit den Gleichungen (33), so erhält man:

$$(40) \quad \left(\frac{dc}{dv}\right)_{\bar{T}} = 0; \quad \left(\frac{dC}{dp}\right)_{\bar{T}} = 0.$$

Hieraus folgt, dass die beiden specifischen Wärmen c und C bei einem vollkommenen Gase nur Functionen der Temperatur sein

können. Aus anderen Gründen, welche auf besonderen Betrachtungen beruhen, auf die ich hier nicht eingehen will, ist zu schliessen, dass die beiden specifischen Wärmen auch von der Temperatur unabhängig und somit constant sind, Resultate, welche in Bezug auf die specifische Wärme bei constantem Drucke durch die von Regnault mit permanenten Gasen angestellten experimentellen Untersuchungen bestätigt sind.

Wendet man die beiden ersten der Gleichungen (39) auf die Gleichung (30) an, welche die Beziehung zwischen den beiden specifischen Wärmen angiebt, so erhält man die Gleichung:

$$c = C - AT \frac{R}{p} \cdot \frac{R}{v},$$

welche in Folge von (38) übergeht in:

$$(41) \quad c = C - AR.$$

Die Gleichungen (28), (29) und (32) gestalten sich durch Anwendung der beiden ersten der Gleichungen (39) folgendermaassen:

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} dQ = cdT + AR \frac{T}{v} dv \\ dQ = CdT - AR \frac{T}{p} dp \\ dQ = \frac{c}{R} v dp + \frac{C}{R} p dv, \end{array} \right.$$

worin man noch das Product AR gemäss (41) durch die Differenz $C - c$ ersetzen kann. Von den Anwendungen dieser Gleichungen habe ich in meiner Abhandlung „über die bewegende Kraft der Wärme etc.“ und in einem in meiner Abhandlungssammlung befindlichen Zusatze zu der Abhandlung „über die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit“ schon mehrere Beispiele gegeben, und ich will daher hier nicht weiter darauf eingehen.

§. 12. Ein anderer Fall, welcher wegen seiner häufigen Anwendungen von besonderem Interesse ist, ist der, wo mit den Zustandsänderungen des betrachteten Körpers *eine theilweise Aenderung des Aggregatzustandes* verbunden ist.

Wir wollen annehmen, es sei ein Körper gegeben, von dem sich ein Theil in einem und der übrige Theil in einem anderen Aggregatzustande befinde. Als Beispiel kann man sich denken,

ein Theil des Körpers befinde sich im flüssigen und der übrige Theil im dampfförmigen Zustande, und zwar mit derjenigen Dichtigkeit, welche der Dampf in Berührung mit der Flüssigkeit annimmt; indessen gelten die aufzustellenden Gleichungen auch, wenn ein Theil des Körpers sich im festen und der andere im flüssigen, oder ein Theil im festen und der andere im dampfförmigen Zustande befindet. Wir wollen daher der grösseren Allgemeinheit wegen die beiden Aggregatzustände, um die es sich handeln soll, nicht näher bestimmen, sondern sie nur den *ersten* und den *zweiten* Aggregatzustand nennen.

Es sei also in einem Gefässe von gegebenem Volumen eine gewisse Menge des Stoffes abgeschlossen, und ein Theil desselben habe den ersten und der andere Theil den zweiten Aggregatzustand. Wenn die specifischen Volumina, welche der Stoff bei einer gegebenen Temperatur in den beiden Aggregatzuständen hat, ungleich sind, so können in einem gegebenen Raume die beiden in verschiedenen Aggregatzuständen befindlichen Theile nicht beliebige, sondern nur ganz bestimmte Grössen haben. Wenn nämlich der Theil, welcher sich in dem Aggregatzustande von grösserem specifischem Volumen befindet, an Grösse zunimmt, so wächst damit zugleich der Druck, den der eingeschlossene Stoff auf die Umhüllungswände ausübt, und den er daher auch umgekehrt von den Umhüllungswänden erleidet, und es wird zuletzt ein Punct erreicht, wo der Druck so gross ist, dass er den weiteren Uebergang in diesen Aggregatzustand verhindert. Wenn dieser Punct erreicht ist, so können, so lange die Temperatur der Masse und ihr Volumen, d. h. der Rauminhalt des Gefässes, constant bleiben, die Grössen der in den beiden Aggregatzuständen befindlichen Theile sich nicht weiter ändern. Nimmt dann aber, während die Temperatur constant bleibt, der Rauminhalt des Gefässes zu, so kann der Theil, welcher sich in dem Aggregatzustande mit grösserem specifischem Volumen befindet, noch weiter auf Kosten des anderen wachsen, bis abermals derselbe Druck, wie vorher, erreicht und dadurch der weitere Uebergang verhindert ist.

Hieraus ergibt sich die Eigenthümlichkeit, welche diesen Fall von anderen unterscheidet. Wählen wir nämlich die Temperatur und das Volumen der Masse als die beiden unabhängigen Veränderlichen, durch welche ihr Zustand bestimmt wird, so ist der Druck nicht eine Function dieser *beiden* Veränderlichen, son-

dern eine Function der Temperatur allein. Ebenso verhält es sich, wenn wir statt des Volumens eine andere Grösse, welche sich gleichfalls unabhängig von der Temperatur ändern kann und mit der Temperatur zusammen den ganzen Zustand des Körpers bestimmt, als zweite unabhängige Veränderliche wählen. Auch von dieser kann der Druck nicht abhängen. Die beiden Grössen Temperatur und Druck zusammen können in diesem Falle nicht als die beiden Veränderlichen, welche zur Bestimmung des Körperzustandes dienen sollen, gewählt werden.

Wir wollen nun neben der Temperatur T irgend eine noch unbestimmt gelassene Grösse x als zweite unabhängige Veränderliche zur Bestimmung des Körperzustandes wählen. Betrachten wir dann den in (19) gegebenen Ausdruck der auf $x T$ bezüglichen Werkdifferenz, nämlich:

$$E_{xT} = A \left(\frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dT} \right),$$

so ist hierin dem Vorigen nach $\frac{dp}{dx} = 0$ zu setzen, und wir erhalten also:

$$(43) \quad E_{xT} = A \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx}.$$

Hierdurch gehen die drei Gleichungen (12), (13) und (14) über in:

$$(44) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = A \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx}$$

$$(45) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dx}$$

$$(46) \quad \frac{dQ}{dx} = AT \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx}.$$

§. 13. Um diesen Gleichungen bestimmtere Formen zu geben, wollen wir die ganze Gewichtsmenge des betreffenden Stoffes M , und den Theil desselben, welcher in den zweiten Aggregatzustand übergegangen ist, m nennen, so dass $M - m$ die Grösse des Theiles ist, welcher sich noch im ersten Aggregatzustande befindet. Die Grösse m wollen wir als unabhängige Veränderliche wählen, welche mit T zusammen den Zustand des Körpers bestimmt.

Das specifische (d. h. das auf die Gewichtseinheit bezogene)

Volumen des Stoffes im ersten Aggregatzustande sei mit σ , und das specifische Volumen im zweiten Aggregatzustande mit s bezeichnet. Beide Grössen beziehen sich auf die Temperatur T und auf den dieser Temperatur entsprechenden Druck, und sind ebenso, wie der Druck, als Functionen der Temperatur allein zu betrachten. Bezeichnen wir ferner das Volumen, welches die Masse im Ganzen einnimmt, mit v , so ist zu setzen:

$$\begin{aligned} v &= (M - m) \sigma + m s \\ &= m (s - \sigma) + M \sigma. \end{aligned}$$

Hierin wollen wir noch für die Differenz $s - \sigma$ das Zeichen u einführen, dann kommt:

$$(47) \quad v = m u + M \sigma,$$

woraus folgt:

$$(48) \quad \frac{dv}{dm} = u.$$

Die Wärmemenge, welche der Masse zugeführt werden muss, wenn eine Gewichtseinheit derselben bei der Temperatur T und unter dem entsprechenden Drucke aus dem ersten Aggregatzustande in den zweiten übergehen soll, heisse r , dann ist:

$$(49) \quad \frac{dQ}{dm} = r.$$

Ferner wollen wir die specifische Wärme des Stoffes in den beiden Aggregatzuständen in die Gleichungen einführen. Die specifische Wärme, um welche es sich hier handelt, ist aber weder die specifische Wärme bei constantem Volumen noch die bei constantem Drucke, sondern bezieht sich auf diejenige Wärmemenge, welche der Stoff zur Erwärmung bedarf, wenn gleichzeitig mit der Temperatur der Druck sich in der Weise ändert, wie es die Umstände des gegenwärtigen Falles mit sich bringen. Diese Art von specifischer Wärme möge in den hier folgenden Formeln für den ersten Aggregatzustand c und für den zweiten h heissen ¹⁾, dann hat man:

$$\frac{dQ}{dT} = (M - m) c + m h$$

¹⁾ Der Buchstabe c hat also in den hier folgenden Formeln eine andere Bedeutung, als in den weiter oben befindlichen, wo c die specifische Wärme bei constantem Volumen bedeutete.

oder anders geordnet:

$$(50) \quad \frac{dQ}{dT} = m(h - c) + Mc.$$

Aus (49) und (50) folgt sogleich weiter:

$$(51) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dm} \right) = \frac{dr}{dT}; \quad \frac{d}{dm} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = h - c.$$

Durch Einsetzung der vorstehenden, in den Gleichungen von (48) bis (51) gegebenen Werthe in die Gleichungen (44), (45) und (46), nachdem in diesen letzteren m an die Stelle von x gesetzt ist, erhält man:

$$(52) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = Au \frac{dp}{dT}$$

$$(53) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = \frac{r}{T}$$

$$(54) \quad r = ATu \frac{dp}{dT}.$$

Dieses sind die Gleichungen, welche ich schon in meiner ersten Abhandlung über die mechanische Wärmetheorie als die auf die Dampfbildung bezüglichen Hauptgleichungen abgeleitet habe.

Bei den von mir ausgeführten numerischen Rechnungen, welche sich speciell auf die Verdampfung des Wassers beziehen, habe ich für den flüssigen Aggregatzustand die Art von specifischer Wärme, um welche es sich in diesen Gleichungen handelt, von der specifischen Wärme des Wassers bei constantem Drucke nicht weiter unterschieden. Dieses Verfahren ist in der That vollkommen gerechtfertigt, indem in diesem Falle der Unterschied zwischen den beiden Arten von specifischer Wärme kleiner ist, als die bei der experimentellen Bestimmung der specifischen Wärme vorkommenden Beobachtungsfehler ¹⁾.

¹⁾ Man kann die Beziehung zwischen der specifischen Wärme bei constantem Drucke und derjenigen specifischen Wärme, bei welcher vorausgesetzt wird, dass der Druck in der Weise mit der Temperatur zunimmt, dass er immer gleich dem Maximum der Spannkraft des von der Flüssigkeit sich entwickelnden Dampfes ist, leicht aus den obigen Gleichungen ableiten.

Nach Gleichung (29) wird die Wärmemenge, welche man der Gewichtseinheit der Flüssigkeit mittheilen muss, während die Temperatur um dT und der Druck um dp wächst, bestimmt durch:

Bildet man die vollständige Differentialgleichung:

$$dQ = \frac{dQ}{dm} dm + \frac{dQ}{dT} dT$$

$$dQ = C dT - AT \left(\frac{dv}{dT} \right)_p \frac{dp}{p},$$

worin C die spezifische Wärme bei constantem Drucke bedeutet. Denken wir uns nun, dass der Druck in der Weise mit der Temperatur zunimmt, wie das Maximum der Spannkraft des Dampfes, und bezeichnen diese Druckzunahme bei der Temperaturzunahme um dT mit $\frac{dp}{dT} dT$, so wird die Wärmemenge, welche man der Gewichtseinheit Flüssigkeit unter diesen Umständen mittheilen muss, um ihre Temperatur um dT zu erhöhen, dargestellt durch:

$$dQ = C dT - AT \left(\frac{dv}{dT} \right)_p \cdot \frac{dp}{dT} dT.$$

Dividirt man diese Gleichung durch dT , so ist der dadurch entstehende Bruch $\frac{dQ}{dT}$ die hier in Betracht kommende spezifische Wärme, welche im Texte mit c bezeichnet ist. Wir erhalten also:

$$c = C - AT \left(\frac{dv}{dT} \right)_p \cdot \frac{dp}{dT}.$$

Wenden wir dieses speciell auf das Wasser an und wählen dabei z. B. die Temperatur 100° , so ist nach den Versuchen von Kopp der Ausdehnungscoefficient des Wassers bei 100° , wenn man das Volumen des Wassers bei 4° als Einheit nimmt, 0,00080. Diese Grösse muss man, um $\left(\frac{dv}{dT} \right)_p$ für den Fall zu erhalten, wo ein Cubikmeter als Volumeneinheit und ein Kilogramm als Gewichtseinheit gilt, mit 0,001 multipliciren, also ist

$$\left(\frac{dv}{dT} \right)_p = 0,0000080.$$

Ferner ergibt sich aus der Spannungsreihe von Regnault, wenn man den Druck in Kilogrammen auf ein Quadratmeter darstellt, für die Temperatur 100° :

$$\frac{dp}{dT} = 370.$$

Die absolute Temperatur T bei 100° ist angenähert gleich 373 und für A wollen wir nach Joule annehmen $\frac{1}{424}$, dann erhalten wir:

$$AT \left(\frac{dv}{dT} \right)_p \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{373}{424} \cdot 0,0000080 \cdot 370 = 0,00026.$$

Hieraus folgt:

$$c = C - 0,00026,$$

und setzt darin die Werthe aus (49) und (50) ein, so kommt:

$$dQ = r dm + [m(h - c) + Mc] dT.$$

und wenn wir nun für die specifische Wärme des Wassers bei constantem Drucke bei 100° den aus der Regnault'schen empirischen Formel hervorgehenden Werth annehmen, so erhalten wir für die beiden zu vergleichenden specifischen Wärmen folgende zusammengehörige Werthe:

$$C = 1,013.
c = 1,01274.$$

Man sieht hieraus, dass diese beiden Grössen einander so nahe gleich sind, dass es keinen Nutzen gehabt haben würde, die zwischen ihnen bestehende Differenz in meinen numerischen Rechnungen zu berücksichtigen.

Bei den Betrachtungen über den Einfluss des Druckes auf das Gefrieren der Flüssigkeiten verhält es sich insofern anders, als eine bedeutende Aenderung des Druckes den Gefrierpunkt nur sehr wenig ändert, und daher der Differentialcoefficient $\frac{dp}{dT}$ für diesen Fall einen sehr grossen Werth hat. Das Verfahren, welches ich in meiner auf diesen Gegenstand bezüglichen Notiz [S. 93 des ersten Theiles dieser Sammlung] angewandt habe, dass ich auch in diesem Falle für c und h bei der numerischen Rechnung dieselben Werthe benutzt habe, welche man als die specifische Wärme des Wassers und des Eises bei constantem Drucke kennt, ist daher etwas ungenau, und ich muss die Bemerkung, welche ich in dem Zusatze zu dieser Notiz gemacht habe, dass die Verschiedenheit nur sehr unbedeutend sein könne, modificiren. Nimmt man gemäss der in jener Notiz ausgeführten Rechnung an, dass für eine Druckzunahme um eine Atmosphäre der Gefrierpunkt um 0°,00733 sinkt, so hat man zu setzen:

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{10333}{0,00733}.$$

Bringt man diesen Werth in derselben Weise, wie es vorher geschehen ist, mit den Ausdehnungscoefficienten des Wassers und Eises bei 0° in Verbindung, so erhält man statt der Zahlen 1 und 0,48, welche für Wasser und Eis die specifische Wärme bei constantem Drucke darstellen, folgende Werthe:

$$c = 1 - 0,05 = 0,95
h = 0,48 + 0,14 = 0,62.$$

Durch Anwendung dieser Werthe auf die Gleichung:

$$\frac{dr}{dT} = c - h + \frac{r}{T}$$

ergibt sich statt des in jener Notiz gegebenen Resultates:

$$\frac{dr}{dT} = 0,52 + 0,29 = 0,81$$

folgendes etwas abweichendes Resultat:

$$\frac{dr}{dT} = 0,33 + 0,29 = 0,62.$$

Hierin für $h - c$ den aus (53) hervorgehenden Werth gesetzt, giebt:

$$dQ = r dm + \left[m \left(\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} \right) + Mc \right] dT,$$

welche Gleichung man auch so schreiben kann:

$$(55) \quad dQ = d(mr) - \frac{mr}{T} dT + McdT$$

oder noch kürzer:

$$(56) \quad dQ = Td\left(\frac{mr}{T}\right) + McdT.$$

Auf die Anwendungen dieser Gleichungen will ich hier nicht eingehen, weil in meinen ersten Abhandlungen und in der Abhandlung über die Dampfmaschinen weitläufig davon die Rede gewesen ist.

§. 14. Alle vorstehenden Betrachtungen bezogen sich auf Veränderungen, welche in umkehrbarer Weise vor sich gehen. Wir wollen nun auch noch die *nicht umkehrbaren Veränderungen* in den Kreis der Betrachtungen ziehen, um wenigstens der Hauptsache nach kurz anzugeben, wie sie zu behandeln sind.

Bei mathematischen Untersuchungen über nicht umkehrbare Veränderungen handelt es sich vorzugsweise um zwei Umstände, welche zu eigenthümlichen Grössenbestimmungen Veranlassung geben. Erstens sind die Wärmemengen, welche man einem veränderlichen Körper mittheilen resp. entziehen muss, bei nicht umkehrbaren Veränderungen andere, als wenn dieselben Veränderungen in umkehrbarer Weise geschehen. Zweitens ist jede nicht umkehrbare Veränderung mit einer uncompensirten Verwandlung verbunden, deren Kenntniss bei gewissen Betrachtungen von Wichtigkeit ist.

Um die auf diese beiden Umstände bezüglichen analytischen Ausdrücke anführen zu können, muss ich zunächst an einige in

Uebrigens ist in Betreff dieser hier gelegentlich angebrachten kleinen Correction zu bemerken, dass sie sich nur auf eine einzeln stehende numerische Berechnung bezieht, und zwar auf die Berechnung einer Gleichung, von der ich selbst in jener Notiz gesagt habe, dass sie praktisch ohne Bedeutung sei und nur theoretisch der Erwähnung verdiene. Die Gleichung selbst und die auf sie bezügliche theoretische Betrachtung wird durch diese Correction nicht berührt.

den bisher von mir aufgestellten Gleichungen enthaltene Grössen erinnern.

Eine derselben, welche sich auf den ersten Hauptsatz bezieht, ist die schon im Anfange dieser Abhandlung besprochene, in Gleichung (Ia.) enthaltene Grösse U , welche den Wärme- und Werkinhalt oder die Energie des Körpers darstellt. Zur Bestimmung dieser Grösse ist die Gleichung (Ia.) anzuwenden, welche wir so schreiben können:

$$(57) \quad dU = dQ - dw,$$

oder, wenn wir sie uns integrirt denken:

$$(58) \quad U = U_0 + Q - w.$$

Hierin stellt U_0 den Werth der Energie für einen willkürlich gewählten Anfangszustand des Körpers dar, und Q und w bedeuten die Wärmemenge, welche man dem Körper mittheilen muss, und das äussere Werk, welches gethan wird, während der Körper auf irgend eine umkehrbare Weise aus jenem Anfangszustande in den gegenwärtigen Zustand übergeht. Der Körper kann, wie oben gesagt wurde, selbst wenn festgesetzt ist, dass die Veränderungen umkehrbar sein sollen, doch noch auf unendlich vielen verschiedenen Wegen aus dem einen Zustande in den anderen übergeführt werden, und aus allen diesen Wegen kann man denjenigen auswählen, welcher für die Rechnung am bequemsten ist.

Die andere hier in Betracht kommende Grösse, welche sich auf den zweiten Hauptsatz bezieht, ist in der Gleichung (IIa.) enthalten. Wenn nämlich, wie die Gleichung (IIa.) aussagt, das Integral $\int \frac{dQ}{T}$ jedesmal gleich Null wird, so oft der Körper, dessen Veränderungen von irgend einem Anfangszustande beginnen, nach Durchlaufung beliebiger anderer Zustände wieder in den Anfangszustand zurückgelangt, so muss der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck $\frac{dQ}{T}$ das vollständige Differential einer Grösse sein, welche nur vom augenblicklich stattfindenden Zustande des Körpers und nicht von dem Wege, auf welchem er in denselben gelangt ist, abhängt. Bezeichnen wir diese Grösse mit S , so können wir setzen:

$$(59) \quad dS = \frac{dQ}{T},$$

oder, wenn wir uns diese Gleichung für irgend einen umkehrbaren Vorgang, durch welchen der Körper aus dem gewählten Anfangszustande in seinen gegenwärtigen Zustand gelangen kann, integriert denken, und dabei den Werth, welchen die Grösse S im Anfangszustande hat, mit S_0 bezeichnen:

$$(60) \quad S = S_0 + \int \frac{dQ}{T}.$$

Diese Gleichung ist in ganz analoger Weise zur Bestimmung von S anzuwenden, wie die Gleichung (58) zur Bestimmung von U .

Die physikalische Bedeutung der Grösse S ist in meiner Abhandlung „über die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit“ des Näheren besprochen. Die in dieser Abhandlung unter (II.) gegebene Fundamentalgleichung, welche für alle in umkehrbarer Weise stattfindenden Zustandsänderungen eines Körpers gilt, lautet, wenn man in der Bezeichnung die kleine Aenderung macht, dass man nicht die von dem veränderlichen Körper nach aussen abgegebene Wärme, sondern vielmehr die von ihm aufgenommene Wärme als positiv rechnet, folgendermaassen:

$$(61) \quad \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dH}{T} + \int dZ.$$

Die beiden hierin an der rechten Seite stehenden Integrale sind die auf den vorliegenden Fall bezüglichen Werthe zweier in jener Abhandlung neu eingeführter Grössen.

Im ersten Integrale bedeutet H die im Körper wirklich vorhandene Wärme, welche, wie ich nachgewiesen habe, nur von der Temperatur des Körpers und nicht von der Anordnung seiner Bestandtheile abhängt. Hieraus folgt, dass der Ausdruck $\frac{dH}{T}$

ein vollständiges Differential ist, und dass man somit, wenn man für den Uebergang des Körpers aus einem im Voraus gewählten Anfangszustande in seinen gegenwärtigen Zustand das Integral

$\int \frac{dH}{T}$ bildet, dadurch eine Grösse erhält, welche durch den gegenwärtigen Zustand des Körpers vollkommen bestimmt ist, ohne dass man die Art, wie der Uebergang in diesen Zustand stattgefunden hat, zu kennen braucht. Diese Grösse habe ich aus Gründen, welche in der genannten Abhandlung auseinandergesetzt sind, den *Verwandlungswerth* der im Körper vorhandenen Wärme genannt.

. Was die Wahl des Anfangszustandes für die Integration anbetrifft, so würde es nahe liegen, von dem Zustande auszugehen, bei dem $H = 0$ ist, also von dem absoluten Nullpunkte der Temperatur; aber für diesen Fall wird das Integral $\int \frac{dH}{T}$ unendlich gross. Man muss daher, wenn man einen endlichen Werth erhalten will, von einem Anfangszustande beginnen, bei welchem die Temperatur schon einen angebbaren Werth hat. Das Integral stellt dann nicht den Verwandlungswerth der ganzen im Körper enthaltenen Wärmemenge dar, sondern nur den Verwandlungswerth derjenigen Wärmemenge, welche der Körper in seinem gegenwärtigen Zustande mehr enthält, als in jenem Anfangszustande, was ich dadurch ausgedrückt habe, dass ich das so gebildete Integral den *Verwandlungswerth der von dem gegebenen Anfangszustande an gerechneten Körperwärme* genannt habe. Wir wollen diese Grösse der Kürze wegen mit Y bezeichnen.

Die in dem zweiten Integrale vorkommende Grösse Z habe ich die *Disgregation* des Körpers genannt. Sie hängt von der Anordnung der Bestandtheile des Körpers ab, und das Maass einer Disgregationsvermehrung ist der Aequivalenzwerth derjenigen Verwandlung aus Werk in Wärme, welche stattfinden muss, um die Disgregationsvermehrung wieder rückgängig zu machen, welche also als Ersatz der Disgregationsvermehrung dienen kann. Hiernach kann man sagen, die Disgregation sei der Verwandlungswerth der gerade stattfindenden Anordnung der Bestandtheile des Körpers. Da man bei der Bestimmung der Disgregation auch von irgend einem Zustande des Körpers als Anfangszustand ausgehen muss, so wollen wir annehmen, der dazu gewählte Anfangszustand sei derselbe, wie derjenige, von welchem man bei der Bestimmung des Verwandlungswerthes der im Körper vorhandenen Wärme ausgegangen ist.

Bilden wir nun aus den beiden eben besprochenen Grössen Y und Z die Summe, so ist diese die vorher genannte Grösse S . Gehen wir nämlich zur Gleichung (61) zurück, und nehmen der Allgemeinheit wegen an, der Anfangszustand der Veränderung, auf welche sich die in dieser Gleichung befindlichen Integrale beziehen, brauche nicht gerade derselbe zu sein, wie derjenige Anfangszustand, von welchem man bei der Bestimmung von Y und Z ausgegangen ist, sondern es handele sich in ihr um eine Veränderung, deren Anfang ein ganz beliebiger sei, wie er sich bei

irgend einer speciellen Untersuchung gerade dargeboten hat, so können wir für die an der rechten Seite stehenden Integrale schreiben:

$$\int \frac{dH}{T} = Y - Y_0 \text{ und } \int dZ = Z - Z_0,$$

worin Y_0 und Z_0 die Werthe von Y und Z sind, welche dem Anfangszustande entsprechen. Dadurch geht die Gleichung (61) über in:

$$(62) \quad \int \frac{dQ}{T} = Y + Z - (Y_0 + Z_0).$$

Setzt man hierin:

$$(63) \quad Y + Z = S$$

und entsprechend:

$$Y_0 + Z_0 = S_0,$$

so erhält man die Gleichung:

$$(64) \quad \int \frac{dQ}{T} = S - S_0,$$

welche, nur etwas anders geordnet, dieselbe ist, wie die unter (60) angeführte zur Bestimmung von S dienende Gleichung.

Sucht man für S einen bezeichnenden Namen, so könnte man, ähnlich wie von der Grösse U gesagt ist, sie sei der *Wärme- und Werkinhalt* des Körpers, von der Grösse S sagen, sie sei der *Verwandlungsinhalt* des Körpers. Da ich es aber für besser halte, die Namen derartiger für die Wissenschaft wichtiger Grössen aus den alten Sprachen zu entnehmen, damit sie unverändert in allen neuen Sprachen angewandt werden können, so schlage ich vor, die Grösse S nach dem griechischen Worte $\eta \text{ τροπή}$, die Verwandlung, die *Entropie* des Körpers zu nennen. Das Wort *Entropie* habe ich absichtlich dem Worte *Energie* möglichst ähnlich gebildet, denn die beiden Grössen, welche durch diese Worte benannt werden sollen, sind ihren physikalischen Bedeutungen nach einander so nahe verwandt, dass eine gewisse Gleichartigkeit in der Benennung mir zweckmässig zu sein scheint.

Fassen wir, bevor wir weiter gehen, der Uebersichtlichkeit wegen noch einmal die verschiedenen im Verlaufe der Abhandlung besprochenen Grössen zusammen, welche durch die mechanische Wärmetheorie entweder neu eingeführt sind oder doch

eine veränderte Bedeutung erhalten haben, und welche sich alle darin gleich verhalten, dass sie durch den augenblicklich stattfindenden Zustand des Körpers bestimmt sind, ohne dass man die Art, wie der Körper in denselben gelangt ist, zu kennen braucht, so sind es folgende sechs: 1) der *Wärmeinhalt*, 2) der *Werkinhalt*, 3) die Summe der beiden vorigen, also der *Wärme- und Werkinhalt* oder die *Energie*; — 4) der *Verwandlungswerth des Wärmeinhaltes*, 5) die *Disgregation*, welche als der Verwandlungswerth der stattfindenden Anordnung der Bestandtheile zu betrachten ist, 6) die Summe der beiden vorigen, also der *Verwandlungsinhalt* oder die *Entropie*.

§. 15. Um die Energie und Entropie für besondere Fälle zu bestimmen, hat man neben den Gleichungen (57) und (59), resp. (58) und (60), die verschiedenen im Obigen für dQ gegebenen Ausdrücke zu benutzen. Ich will hier nur einige einfache Fälle als Beispiele behandeln.

Wenn der betrachtete Körper ein homogener Körper von durchweg gleicher Temperatur ist, auf welchen als einzige fremde Kraft ein gleichmässiger und normaler Oberflächendruck wirkt, und welcher bei Aenderung der Temperatur und des Druckes sein Volumen ändern kann, ohne dabei eine theilweise Aenderung des Aggregatzustandes zu erleiden, und wenn dazu noch das Gewicht des Körpers als eine Gewichtseinheit vorausgesetzt wird, so kann man für dQ die in §. 9 gegebenen Gleichungen (28), (29) und (32) anwenden. In diesen Gleichungen kommt die dort mit c bezeichnete specifische Wärme bei constantem Volumen und die mit C bezeichnete specifische Wärme bei constantem Drucke vor, und da gewöhnlich die letztere specifische Wärme diejenige ist, welche man unmittelbar durch Beobachtungen bestimmt hat, so wollen wir die Gleichung, in der sie vorkommt, anwenden, nämlich (29), welche lautet:

$$dQ = CdT - AT \frac{dv}{dT} dp^1).$$

¹⁾ Ich schreibe hier statt des in (29) angewandten Zeichens $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ einfach $\frac{dv}{dT}$, weil in einem Falle, wo nur T und p als unabhängige Veränderliche vorkommen, es sich von selbst versteht, dass bei der Differentiation nach T die andere Veränderliche p als constant vorausgesetzt ist.

Was ferner das äussere Werk anbetrifft, so hat man für eine unendlich kleine Zustandsänderung, bei welcher das Volumen sich um dv ändert, zu setzen:

$$dw = Apdv,$$

und wenn man T und p als unabhängige Veränderliche gewählt hat, so kann man dieser Gleichung folgende Form geben:

$$dw = Ap \left(\frac{dv}{dT} dT + \frac{dv}{dp} dp \right).$$

Wendet man diese Ausdrücke von dQ und dw auf die Gleichungen (57) und (59) an, so erhält man:

$$(65) \quad \begin{cases} dU = \left(C - Ap \frac{dv}{dT} \right) dT - A \left(T \frac{dv}{dT} + p \frac{dv}{dp} \right) dp \\ dS = \frac{C}{T} dT - A \frac{dv}{dT} dp. \end{cases}$$

Unter Berücksichtigung der in (33) zu unterst stehenden Gleichung, nämlich

$$\frac{dC}{dp} = -AT \frac{d^2v}{dT^2},$$

überzeugt man sich leicht, dass diese beiden vollständigen Differentialgleichungen integrabel sind, ohne dass man dazu noch eine weitere Beziehung zwischen den Veränderlichen anzunehmen braucht. Durch Ausführung der Integration gewinnt man Ausdrücke von U und S , deren jeder nur noch eine unbestimmt bleibende Constante enthält, nämlich den Werth, welchen die betreffende Grösse U oder S in dem als Ausgangspunkt der Integration gewählten Anfangszustande des Körpers hat.

Ist der Körper ein vollkommenes Gas, so gestalten sich die Gleichungen einfacher. Man kann sie entweder dadurch erhalten, dass man die Gleichungen (65) mit der das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz ausdrückenden Gleichung $pv = RT$ in Verbindung bringt, oder dadurch, dass man auf die Gleichungen (57) und (59) zurückgeht, und darin an die Stelle von dQ einen der schon oben für vollkommene Gase abgeleiteten und in den Gleichungen (42) enthaltenen Ausdrücke, und zugleich für dw einen der drei Ausdrücke $AR \frac{T}{v} dv$; $AR \left(dT - \frac{T}{p} dp \right)$; $Apdv$ einsetzt. Wählt man von den Gleichungen (42) die zu

oberst stehende, welche für den vorliegenden Fall die bequemste ist, so kommt:

$$(66) \quad \begin{cases} dU = cdT \\ dS = c \frac{dT}{T} + AR \frac{dv}{v}. \end{cases}$$

Die Integration dieser Gleichungen lässt sich, da c und AR constant sind, sofort ausführen, und giebt, wenn man die Werthe von U und S im Anfangszustande, in welchem $T = T_0$ und $v = v_0$ ist, mit U_0 und S_0 bezeichnet:

$$(67) \quad \begin{cases} U = U_0 + c(T - T_0) \\ S = S_0 + c \log \frac{T}{T_0} + AR \log \frac{v}{v_0} \end{cases}$$

Als letzten speciellen Fall wollen wir den behandeln, auf welchen sich die §§. 12 und 13 beziehen, wo der betrachtete Körper eine Masse M ist, von welcher sich der Theil $M - m$ in einem und der Theil m in einem anderen Aggregatzustande befindet, und wo der Druck, unter dem die ganze Masse steht, nur von der Temperatur abhängt.

Wir wollen annehmen, zu Anfange befinde sich die ganze Masse M im ersten Aggregatzustande und habe die Temperatur T_0 , und zugleich stehe sie unter dem Drucke, welcher dieser Temperatur entspricht. Die Werthe der Energie und Entropie in diesem Anfangszustande seien mit U_0 und S_0 bezeichnet. Dann wollen wir uns denken, dass der Körper auf folgendem Wege aus diesem Anfangszustande in seinen Endzustand gebracht werde. Der Körper soll zunächst, während die ganze Masse immer im ersten Aggregatzustande bleibt, von der Temperatur T_0 auf die Temperatur T gebracht werden, und dabei soll der Druck sich in der Weise ändern, dass er in jedem Augenblicke die Grösse hat, welche der gerade stattfindenden Temperatur entspricht. Darauf soll bei der Temperatur T ein Theil der Masse, nämlich der Theil m , aus dem ersten in den zweiten Aggregatzustand übergehen. Diese beiden Veränderungen wollen wir einzeln betrachten, indem wir dabei die in §. 13 eingeführte Bezeichnung anwenden.

Während der zuerst erwähnten Temperaturänderung hat man die Gleichung:

$$dQ = McdT$$

anzuwenden. Die hierin vorkommende Grösse c ist die specifische

Wärme des Körpers im ersten Aggregatzustande für den Fall, wo der Druck während der Temperaturänderung sich in der oben angegebenen Weise ändert. Von dieser Grösse ist in der Anmerkung zu §. 13 die Rede gewesen, und man kann nach dem, was dort nachgewiesen ist, für den Fall, wo der erste Aggregatzustand der flüssige oder feste und der zweite der luftförmige ist, für c in numerischen Rechnungen ohne Bedenken die specifische Wärme des flüssigen oder festen Körpers bei constantem Drucke setzen. Nur wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, bei denen die Dampfspannung mit der Temperatur sehr schnell wächst, kann der Unterschied zwischen der specifischen Wärme c und der specifischen Wärme bei constantem Drucke so erheblich werden, dass man ihn berücksichtigen muss. Aus der vorstehenden Gleichung folgt, wenn man zugleich bedenkt, dass mit der Temperaturzunahme $d T$ eine Volumenzunahme $M \frac{d \sigma}{d T} d T$

und somit das äussere Werk $M A p \frac{d \sigma}{d T} d T$ verbunden ist:

$$d U = M \left(c - A p \frac{d \sigma}{d T} \right) d T$$

$$d S = M \frac{c}{T} d T.$$

Für die bei Temperatur T stattfindende Aenderung des Aggregatzustandes hat man:

$$d Q = r d m.$$

Hieraus folgt, da die Zunahme des im zweiten Aggregatzustande befindlichen Theiles um $d m$ eine Volumenzunahme um $u d m$ und somit ein durch $A p u d m$ dargestelltes äusseres Werk bedingt:

$$d U = (r - A p u) d m.$$

Wendet man hierauf, um die Grösse u durch andere experimentell besser bekannte Grössen zu ersetzen, die Gleichung (54) an, nach welcher man hat:

$$A u = \frac{r}{T \frac{d p}{d T}},$$

so kommt:

$$d U = r \left(1 - \frac{p}{T \frac{d p}{d T}} \right) d m.$$

Zugleich ergibt sich für dS aus jenem Ausdrucke von dQ unmittelbar:

$$dS = \frac{r}{T} dm.$$

Die beiden auf den ersten Process bezüglichen Differentialgleichungen müssen nach T von T_0 bis T , und die auf den zweiten Process bezüglichen nach m von 0 bis m integrirt werden, und man erhält also:

$$(68) \left\{ \begin{array}{l} U = U_0 + M \int_{T_0}^T \left(c - Ap \frac{d\sigma}{dT} \right) dT + mr \left(1 - \frac{p}{T} \frac{dp}{dT} \right) \\ S = S_0 + M \int_{T_0}^T \frac{c}{T} dT + \frac{mr}{T} \text{)}. \end{array} \right.$$

§. 16. Nehmen wir nun an, dass auf eine der vorstehend angedeuteten Weisen die Grössen U und S für einen Körper in seinen verschiedenen Zuständen bestimmt seien, so kann man die Gleichungen, welche für *nicht umkehrbare* Veränderungen gelten, ohne Weiteres hinschreiben:

Die erste Hauptgleichung (Ia.) und die aus ihr durch Integration hervorgegangene Gleichung (58), welche wir jetzt so ordnen wollen:

$$(69) \quad Q = U - U_0 + w,$$

gilt ebenso gut für nicht umkehrbare, wie für umkehrbare Veränderungen. Der Unterschied besteht nur darin, dass von den an der rechten Seite stehenden Grössen das äussere Werk w in dem Falle, wo eine Veränderung in nicht umkehrbarer Weise vor sich geht, einen anderen Werth hat, als in dem Falle, wo dieselbe Veränderung in umkehrbarer Weise geschieht. In Bezug auf die Differenz $U - U_0$ findet eine solche Ungleichheit nicht statt. Sie ist nur vom Anfangs- und Endzustande und nicht von der Art des Ueberganges abhängig. Man braucht also die Art des Ueberganges nur soweit in Betracht zu ziehen, wie nöthig ist,

¹⁾ [Einige etwas vollständigere mathematische Entwicklungen über die Energie und Entropie werden in einem dieser Abhandlung beigefügten Zusätze mitgetheilt werden.]

um das dabei gethane äussere Werk zu bestimmen, und indem man dann dieses äussere Werk zu der Differenz $U - U_0$ addirt, erhält man die gesuchte Wärmemenge Q , welche der Körper während des Ueberganges aufnehmen muss.

Was ferner die bei irgend einer nicht umkehrbaren Veränderung eingetretene *uncompensirte Verwandlung* anbetrifft, so erhält man dieselbe folgendermaassen.

Der Ausdruck derjenigen uncompensirten Verwandlung, welche in einem *Kreisprocesse* eintreten kann, ist in meiner Abhandlung „über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie“ in Gleichung (11) gegeben¹⁾. Wenn wir in dieser Gleichung dem Differentiale dQ das entgegengesetzte Vorzeichen geben, weil dort eine von dem Körper an ein Wärmereservoir abgegebene Wärmemenge positiv gerechnet ist, während wir hier eine von dem Körper aufgenommene Wärmemenge positiv rechnen, so lautet sie:

$$(70) \quad N = - \int \frac{dQ}{T}.$$

Wenn nun der Körper eine Veränderung oder eine Reihe von Veränderungen erlitten hat, welche nicht einen Kreisprocess bilden, sondern durch welche er in einen Endzustand gelangt ist, der vom Anfangszustande verschieden ist, so kann man aus dieser Reihe von Veränderungen nachträglich einen Kreisprocess machen, wenn man noch solche Veränderungen hinzufügt, durch welche der Körper wieder aus dem erreichten Endzustande in seinen Anfangszustand zurückgeführt wird. Von diesen neu hinzugefügten Veränderungen, welche den Körper in den Anfangszustand zurückführen, wollen wir annehmen, dass sie in umkehrbarer Weise stattfinden.

Wenden wir auf diesen so gebildeten Kreisprocess die Gleichung (70) an, so können wir das darin vorkommende Integral in zwei Theile theilen, von denen sich der erste auf den ursprünglich gegebenen Hingang des Körpers aus dem Anfangszustande in den Endzustand und der zweite auf den von uns hinzugefügten Rückgang aus dem Endzustande in den Anfangszustand bezieht. Wir wollen diese beiden Theile als zwei getrennte Inte-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. XCIII, S. 499, und Abhandlungensammlung Theil I, S. 145.

grale schreiben, und das zweite, nämlich das auf den Rückgang bezügliche, dadurch vom ersten unterscheiden, dass wir an das Integralzeichen den Buchstaben r als Index schreiben. Dadurch geht die Gleichung (70) über in

$$N = - \int_r \frac{dQ}{T} - \int_r \frac{dQ}{T}.$$

Da nun der Rückgang in umkehrbarer Weise stattfinden soll, so können wir auf das zweite Integral die Gleichung (64) anwenden, nur mit dem Unterschiede, dass wir, wenn S_0 die Entropie im Anfangszustande und S die Entropie im Endzustande bedeutet, statt der Differenz $S - S_0$ die dem Vorzeichen nach entgegengesetzte Differenz $S_0 - S$ setzen müssen, weil das hier in Rede stehende Integral rückwärts vom Endzustande bis zum Anfangszustande zu nehmen ist. Wir haben also zu schreiben:

$$\int_r \frac{dQ}{T} = S_0 - S.$$

Durch diese Substitution geht die vorige Gleichung über in:

$$(71) \quad N = S - S_0 - \int_r \frac{dQ}{T}.$$

Die auf diese Weise bestimmte Grösse N bedeutet zunächst die in dem ganzen Kreisprocesse eingetretene uncompensirte Verwandlung. Da nun aber für solche Veränderungen, die in umkehrbarer Weise geschehen, der Satz gilt, dass die Summe der in ihnen vorkommenden Verwandlungen Null ist, also keine uncompensirte Verwandlung in ihnen entstehen kann, so hat der als umkehrbar vorausgesetzte Rückgang nichts zur Vermehrung der uncompensirten Verwandlung beigetragen, und die Grösse N stellt somit die uncompensirte Verwandlung dar, welche bei dem gegebenen Uebergange des Körpers aus dem Anfangszustande in den Endzustand eingetreten ist. In dem gefundenen Ausdrucke ist wieder die Differenz $S - S_0$ vollständig bestimmt, wenn der Anfangs- und Endzustand gegeben ist, und nur bei der Bildung des Integrals $\int_r \frac{dQ}{T}$ muss die Art, wie der Uebergang aus dem einen in den anderen stattgefunden hat, berücksichtigt werden.

§. 17. Zum Schlusse möchte ich mir noch erlauben, einen Gegenstand zu berühren, dessen vollständige Behandlung hier

freilich nicht am Orte sein würde, indem die dazu nöthigen Auseinandersetzungen zu umfangreich sein würden, von dem ich aber doch glaube, dass selbst die nachfolgende kurze Andeutung nicht ohne Interesse sein wird, indem sie dazu beitragen kann, die allgemeine Wichtigkeit der Grössen, welche ich bei der Formulirung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie eingeführt habe, erkennen zu lassen.

Der zweite Hauptsatz in der Gestalt, welche ich ihm gegeben habe, sagt aus, dass alle in der Natur vorkommenden Verwandlungen in einem gewissen Sinne, welchen ich als den positiven angenommen habe, von selbst, d. h. ohne Compensation, geschehen können, dass sie aber im entgegengesetzten, also negativen Sinne nur in der Weise stattfinden können, dass sie durch gleichzeitig stattfindende positive Verwandlungen compensirt werden. Die Anwendung dieses Satzes auf das gesammte Weltall führt zu einem Schlusse, auf den zuerst W. Thomson aufmerksam gemacht hat ¹⁾, und von dem ich schon in einer vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung gesprochen habe ²⁾. Wenn nämlich bei allen im Weltall vorkommenden Zustandsänderungen die Verwandlungen von einem bestimmten Sinne diejenigen vom entgegengesetzten Sinne an Grösse übertreffen, so muss der Gesamtzustand des Weltalls sich immer mehr in jenem ersteren Sinne ändern, und das Weltall muss sich somit ohne Unterlass einem Grenzzustande nähern.

Es fragt sich nun, wie man diesen Grenzzustand einfach und dabei doch bestimmt charakterisiren kann. Dieses kann dadurch geschehen, dass man die Verwandlungen, wie ich es gethan habe, als mathematische Grössen betrachtet, deren Aequivalenzwerthe sich berechnen und durch algebraische Addition zu einer Summe vereinigen lassen.

Solche Rechnungen habe ich in meinen bisherigen Abhandlungen in Bezug auf die in den Körpern vorhandene Wärme und die Anordnung der Bestandtheile der Körper ausgeführt. Es haben sich dabei für jeden Körper zwei Grössen ergeben, der Verwandlungswerth seines Wärmeinhaltes und seine Disgregation,

¹⁾ *Phil. Mag. 4th. Ser. Vol. IV, p. 304.*

²⁾ *Pogg. Ann. Bd. CXXI, S. 1 und Abhandlungensammlung Th. I, Abhandlung VIII.*

deren Summe seine Entropie bildet. Hiermit ist aber die Sache noch nicht erschöpft, sondern die Betrachtung muss auch noch auf die strahlende Wärme, oder, anders ausgedrückt, auf die in der Form von fortschreitenden Schwingungen des Aethers durch den Weltenraum verbreitete Wärme, und ferner auf solche Bewegungen, die nicht unter dem Namen *Wärme* zu begreifen sind, ausgedehnt werden.

Die Behandlung der letzteren würde sich, wenigstens soweit es sich um Bewegungen ponderabler Massen handelt, kurz abmachen lassen, indem man durch nahe liegende Betrachtungen zu folgendem Schlusse gelangt. Wenn eine Masse, welche so gross ist, dass ein Atom dagegen als verschwindend klein betrachtet werden kann, sich als Ganzes bewegt, so ist der Verwandlungswerth dieser Bewegung gegen ihre lebendige Kraft gleichermaassen als verschwindend klein anzusehen; woraus folgt, dass, wenn eine solche Bewegung sich durch irgend einen passiven Widerstand in Wärme umsetzt, dann der Aequivalenzwerth der dabei eingetretenen uncompensirten Verwandlung einfach durch den Verwandlungswerth der erzeugten Wärme dargestellt wird. Die strahlende Wärme dagegen lässt sich nicht so kurz behandeln, indem es noch gewisser besonderer Betrachtungen bedarf, um angeben zu können, wie ihr Verwandlungswerth zu bestimmen ist. Obwohl ich in der vorher erwähnten, vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung schon von der strahlenden Wärme im Zusammenhange mit der mechanischen Wärmetheorie gesprochen habe, so habe ich doch die hier in Rede stehende Frage dort nicht berührt, indem es mir dort nur darauf ankam, nachzuweisen, dass zwischen den Gesetzen der strahlenden Wärme und einem von mir in der mechanischen Wärmetheorie angenommenen Grundsatz kein Widerspruch besteht. Die speciellere Anwendung der mechanischen Wärmetheorie und namentlich des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die strahlende Wärme behalte ich mir für später vor.

Vorläufig will ich mich darauf beschränken, als ein Resultat anzuführen, dass, wenn man sich dieselbe Grösse, welche ich in Bezug auf einen einzelnen Körper seine *Entropie* genannt habe, in consequenter Weise unter Berücksichtigung aller Umstände für das ganze Weltall gebildet denkt, und wenn

man daneben zugleich den anderen, seiner Bedeutung nach einfacheren Begriff der *Energie* anwendet, man die den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie entsprechenden Grundgesetze des Weltalls in folgender einfacher Form aussprechen kann:

- 1) *Die Energie der Welt ist constant.*
 - 2) *Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.*
-

ZUSATZ ZU ABHANDLUNG IX. (1866.)

Ueber die Bestimmung der Energie und Entropie eines Körpers¹⁾.

Es wird vielleicht nicht unzweckmässig sein, wenn ich als Zusatz zu der vorstehenden Abhandlung noch einige Entwicklungen mittheile, welche erkennen lassen, wie man die zur Bestimmung der Energie und Entropie dienenden Gleichungen unmittelbar aus den Fundamentalgleichungen der mechanischen Wärmetheorie ableiten kann.

§. 1. Die erste Fundamentalgleichung wenden wir in der Form an, welche in der vorstehenden Abhandlung unter (Ia.) gegeben ist, und die zweite in der Form, welche unter (59) gegeben ist, wobei wir in der letzteren nur die äussere Anordnung etwas ändern wollen. Wir haben also:

$$(A) \quad dQ = dU + dw$$

$$(B) \quad dQ = T \cdot dS.$$

Die erste dieser beiden Gleichungen kann sowohl auf umkehrbare als auch auf nicht umkehrbare Veränderungen angewandt werden, die zweite dagegen gilt nur für umkehrbare Veränderungen. Um nun beide Gleichungen vereinigen zu können, wollen wir voraussetzen, dass sie sich beide auf eine und dieselbe umkehrbare Veränderung eines Körpers beziehen. In diesem Falle ist das Wärmeelement dQ in beiden Gleichungen

*) Der wesentliche Inhalt dieses Zusatzes ist einer kürzlich von mir veröffentlichten Note entnommen, welche sich in Schlömilch's Zeitschrift für Mathematik und Physik Bd. XI, S. 31, und in englischer Uebersetzung im Phil. Mag. S. 4, Vol. XXXII. p. 1 befindet.

chungen dasselbe, und wir können es daher aus den Gleichungen eliminieren, wodurch wir erhalten:

$$(a) \quad T \cdot dS = dU + dw.$$

Nun wollen wir annehmen, der Zustand des Körpers sei durch irgend zwei Veränderliche bestimmt, welche wir vorläufig allgemein mit x und y bezeichnen wollen. Nachträglich können wir dann für diese ihrer Bedeutung nach noch unbestimmt gelassenen Veränderlichen bestimmte Grössen, wie Temperatur, Volumen, Druck oder andere in der gerade beabsichtigten Untersuchung zweckmässige Grössen einführen. Wenn der Zustand des Körpers durch die Veränderlichen x und y bestimmt wird, so müssen sich alle Grössen, welche durch den augenblicklich stattfindenden Zustand des Körpers bestimmt sind, ohne dass man die Art, wie der Körper in diesen Zustand gelangt ist, zu kennen braucht, durch Functionen dieser Veränderlichen darstellen lassen, in denen die Veränderlichen als von einander unabhängig betrachtet werden können. Demnach sind auch die Entropie S und die Energie U als Functionen der unabhängigen Veränderlichen x und y anzusehen. Das äussere Werk w dagegen verhält sich in dieser Beziehung, (wie in der vorstehenden Abhandlung mehrfach besprochen wurde), wesentlich anders. Die Differentialcoefficienten von w können zwar, sofern es sich nur um umkehrbare Veränderungen handelt, als bestimmte Functionen von x und y betrachtet werden, w selbst aber lässt sich nicht durch eine solche Function darstellen, sondern kann erst dann bestimmt werden, wenn nicht nur der Anfangs- und Endzustand des Körpers, sondern auch der Weg, auf welchem er aus dem einen in den anderen gelangte, gegeben ist.

Wenn man nun in der Gleichung (a) setzt:

$$dS = \frac{dS}{dx} dx + \frac{dS}{dy} dy$$

$$dU = \frac{dU}{dx} dx + \frac{dU}{dy} dy$$

$$dw = \frac{dw}{dx} dx + \frac{dw}{dy} dy$$

so geht sie über in:

$$T \frac{dS}{dx} dx + T \frac{dS}{dy} dy = \left(\frac{dU}{dx} + \frac{dw}{dx} \right) dx + \left(\frac{dU}{dy} + \frac{dw}{dy} \right) dy.$$

Da diese Gleichung für beliebige Werthe der Differentiale dx und dy richtig sein muss, also unter andern auch für die Fälle, wo das eine oder das andere der Differentiale gleich Null gesetzt wird, so zerfällt sie sofort in folgende zwei Gleichungen:

$$(b) \quad \begin{cases} T \frac{dS}{dx} = \frac{dU}{dx} + \frac{dw}{dx} \\ T \frac{dS}{dy} = \frac{dU}{dy} + \frac{dw}{dy} \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen kann man durch zweite Differentiation eine der Grössen S oder U eliminiren.

§. 2. Wir wollen zuerst die Grösse U eliminiren, weil die dadurch entstehende Gleichung die einfachere ist.

Wir differentiiren dazu die erste der Gleichungen (b) nach y und die zweite nach x . Dabei wollen wir die Differentialcoefficienten zweiter Ordnung von S und U ganz so, wie gewöhnlich, schreiben. Die Differentialcoefficienten von $\frac{dw}{dx}$ und $\frac{dw}{dy}$ dagegen wollen wir, wie es schon in der vorstehenden Abhandlung geschehen ist, um äusserlich anzudeuten, dass es nicht Differentialcoefficienten zweiter Ordnung einer Function von x und y sind, so schreiben: $\frac{d}{dy} \left(\frac{dw}{dx} \right)$ und $\frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dy} \right)$. Endlich ist noch zu beachten, dass die in den Gleichungen vorkommende Grösse T , nämlich die absolute Temperatur des Körpers, von welcher wir in dieser Entwicklung annehmen, dass sie in allen Theilen des Körpers gleich sei, ebenfalls als Function von x und y anzusehen ist. Wir erhalten also:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dS}{dx} + T \frac{d^2 S}{dx dy} &= \frac{d^2 U}{dx dy} + \frac{d}{dy} \left(\frac{dw}{dx} \right) \\ \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dS}{dy} + T \frac{d^2 S}{dy dx} &= \frac{d^2 U}{dy dx} + \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dy} \right) \end{aligned}$$

Wenn wir die zweite dieser Gleichungen von der ersten abziehen, und dabei bedenken, dass

$$\frac{d^2 S}{dx dy} = \frac{d^2 S}{dy dx} \quad \text{und} \quad \frac{d^2 U}{dx dy} = \frac{d^2 U}{dy dx}$$

ist, so erhalten wir:

$$\frac{dT}{dy} \cdot \frac{dS}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dS}{dy} = \frac{d}{dy} \left(\frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dy} \right).$$

Die hierin an der rechten Seite stehende Differenz habe ich in der vorstehenden Abhandlung *die auf xy bezügliche Werkdifferenz* genannt, und mit E_{xy} bezeichnet, so dass zu setzen ist:

$$(c) \quad E_{xy} = \frac{d}{dy} \left(\frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dy} \right).$$

Hierdurch geht die vorige Gleichung über in:

$$(d) \quad \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dS}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dS}{dy} = E_{xy}.$$

Dieses ist die aus der Gleichung (a) hervorgehende, zur Bestimmung von S dienende Differentialgleichung.

Um ferner aus den beiden Gleichungen (b) die Grösse S zu eliminieren, schreiben wir sie in folgender Form:

$$\frac{dS}{dx} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dU}{dx} + \frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dx}$$

$$\frac{dS}{dy} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dU}{dy} + \frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dy}$$

Von diesen Gleichungen differentiiren wir wieder die erste nach y und die zweite nach x , wodurch kommt:

$$\frac{d^2 S}{dx dy} = \frac{1}{T} \cdot \frac{d^2 U}{dx dy} - \frac{1}{T^2} \cdot \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dU}{dx} + \frac{d}{dy} \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dx} \right)$$

$$\frac{d^2 S}{dy dx} = \frac{1}{T} \cdot \frac{d^2 U}{dy dx} - \frac{1}{T^2} \cdot \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dU}{dy} + \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dy} \right).$$

Subtrahirt man die zweite dieser Gleichungen von der ersten und bringt in der dadurch entstehenden Gleichung die Glieder, welche U enthalten, auf die linke Seite, und multiplicirt dann noch die ganze Gleichung mit T^2 , so kommt:

$$\frac{dT}{dy} \cdot \frac{dU}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dU}{dy} = T^2 \left[\frac{d}{dy} \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dy} \right) \right].$$

Für die hierin an der rechten Seite stehende Grösse wollen wir ebenfalls ein besonderes Zeichen einführen, indem wir setzen:

$$(e) \quad E'_{xy} = T^2 \left[\frac{d}{dy} \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dw}{dy} \right) \right].$$

Dann lautet die vorige Gleichung:

$$(f) \quad \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dU}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dU}{dy} = E'_{xy}.$$

Dieses ist die aus der Gleichung (a) hervorgehende, zur Bestimmung von U dienende Differentialgleichung.

§. 3. Bevor wir die beiden Differentialgleichungen (d) und (f) weiter behandeln, wird es zweckmässig sein, die Aufmerksamkeit für einen Augenblick auf die in ihnen vorkommenden Grössen E_{xy} und E'_{xy} zu richten.

Zwischen diesen beiden Grössen findet folgende Beziehung statt, welche sich aus den in (c) und (e) gegebenen Ausdrücken leicht ergibt:

$$(g) \quad E'_{xy} = TE_{xy} - \frac{dT}{dy} \cdot \frac{d\omega}{dx} + \frac{dT}{dx} \cdot \frac{d\omega}{dy}.$$

Beide Grössen E_{xy} und E'_{xy} sind Functionen von x und y . Wählt man zur Bestimmung des Körpers statt der Veränderlichen x und y irgend zwei andere Veränderliche, welche ξ und η heissen mögen, und bildet mit diesen die entsprechenden Grössen $E_{\xi\eta}$ und $E'_{\xi\eta}$, nämlich:

$$(h) \quad \begin{cases} E_{\xi\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(\frac{d\omega}{d\xi} \right) - \frac{d}{d\xi} \left(\frac{d\omega}{d\eta} \right), \\ E'_{\xi\eta} = T^2 \left[\frac{d}{d\eta} \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{d\omega}{d\xi} \right) - \frac{d}{d\xi} \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{d\omega}{d\eta} \right) \right], \end{cases}$$

so sind diese Grössen natürlich Functionen von ξ und η , ebenso wie die vorigen Grössen Functionen von x und y . Vergleicht man nun aber einen dieser beiden letzten Ausdrücke, z. B. denjenigen von $E_{\xi\eta}$ mit dem Ausdrücke der entsprechenden Grösse E_{xy} , so findet man, dass sie nicht bloss zwei auf verschiedene Veränderliche bezogene Ausdrücke einer und derselben Grösse sind, sondern dass sie wirklich verschiedene Grössen darstellen. Aus diesem Grunde habe ich E_{xy} nicht kurzweg die Werkdifferenz, sondern die auf xy bezügliche Werkdifferenz genannt, wodurch sie sofort von $E_{\xi\eta}$, nämlich von der auf $\xi\eta$ bezüglichen Werkdifferenz, unterschieden wird. Ebenso verhält es sich mit E'_{xy} und $E'_{\xi\eta}$, welche gleichfalls als zwei verschiedene Grössen anzusehen sind.

Die Beziehung, welche zwischen den Grössen E_{xy} und $E_{\xi\eta}$ besteht, findet man folgendermaassen. Die Differentialcoefficienten, welche in dem in (h) gegebenen Ausdrücke von $E_{\xi\eta}$ vorkommen, können in der Weise abgeleitet werden, dass man zuerst die Differentialcoefficienten nach den Veränderlichen x und y bildet, und dann jede dieser beiden Veränderlichen als eine Function von ξ und η behandelt. Auf diese Art erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{d\omega}{d\xi} &= \frac{d\omega}{dx} \cdot \frac{dx}{d\xi} + \frac{d\omega}{dy} \cdot \frac{dy}{d\xi} \\ \frac{d\omega}{d\eta} &= \frac{d\omega}{dx} \cdot \frac{dx}{d\eta} + \frac{d\omega}{dy} \cdot \frac{dy}{d\eta}. \end{aligned}$$

Von diesen beiden Ausdrücken soll der erste nach η und der zweite nach ξ differentiirt werden, wodurch man unter Anwendung desselben Verfahrens erhält:

$$\frac{d}{d\eta} \left(\frac{dw}{d\xi} \right) = \begin{cases} \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dx} \right) \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dx}{d\eta} + \frac{d}{dy} \left(\frac{dw}{dx} \right) \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} + \frac{dw}{dx} \cdot \frac{d^2x}{d\xi d\eta} \\ + \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dy} \right) \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} + \frac{d}{dy} \left(\frac{dw}{dy} \right) \cdot \frac{dy}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} + \frac{dw}{dy} \cdot \frac{d^2y}{d\xi d\eta} \end{cases}$$

$$\frac{d}{d\xi} \left(\frac{dw}{d\eta} \right) = \begin{cases} \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dx} \right) \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dx}{d\eta} + \frac{d}{dy} \left(\frac{dw}{dx} \right) \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} + \frac{dw}{dx} \cdot \frac{d^2x}{d\xi d\eta} \\ + \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dy} \right) \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} + \frac{d}{dy} \left(\frac{dw}{dy} \right) \cdot \frac{dy}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} + \frac{dw}{dy} \cdot \frac{d^2y}{d\xi d\eta} \end{cases}$$

Wenn man die zweite dieser Gleichungen von der ersten abzieht, so heben sich an der rechten Seite die meisten Glieder auf, und es bleiben nur vier Glieder übrig, welche sich in der folgenden Weise in ein Product aus zwei zweigliedrigen Ausdrücken zusammenziehen lassen:

$$\frac{d}{d\eta} \left(\frac{dw}{d\xi} \right) - \frac{d}{d\xi} \left(\frac{dw}{d\eta} \right) = \left(\frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} - \frac{dx}{d\eta} \cdot \frac{dy}{d\xi} \right) \left[\frac{d}{dy} \left(\frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dy} \right) \right].$$

Der in dieser Gleichung an der linken Seite stehende Ausdruck ist $E_{\xi\eta}$, und der an der rechten Seite in der eckigen Klammer stehende Ausdruck ist E_{xy} . Man erhält also schliesslich:

$$(i) \quad E_{\xi\eta} = \left(\frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} - \frac{dx}{d\eta} \cdot \frac{dy}{d\xi} \right) E_{xy}$$

Auf gleiche Art findet man auch:

$$(i') \quad E'_{\xi\eta} = \left(\frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} - \frac{dx}{d\eta} \cdot \frac{dy}{d\xi} \right) E'_{xy}$$

Wenn man nur Eine der Veränderlichen durch eine neue ersetzt, wenn man z. B. die Veränderliche x beibehält, während man statt y die neue Veränderliche η einführt, so hat man in den beiden vorigen Gleichungen $x = \xi$, und somit $\frac{dx}{d\xi} = 1$ und $\frac{dx}{d\eta} = 0$ zu setzen, wodurch sie übergehen in:

$$(k) \quad E_{x\eta} = \frac{dy}{d\eta} E_{xy} \text{ und } E'_{x\eta} = \frac{dy}{d\eta} E'_{xy}$$

Will man zwar die ursprünglichen Veränderlichen beibehalten, aber ihre Reihenfolge ändern, so nehmen dadurch die in Rede stehenden Grössen, wie man sofort aus dem blossen Anblicke der Ausdrücke (c) und (e) erkennt, das entgegengesetzte Vorzeichen an, also:

$$(l) \quad E_{yx} = -E_{xy} \text{ und } E'_{yx} = -E'_{xy}$$

§. 4. Wir kehren nun wieder zu den für S und U abgeleiteten Differentialgleichungen (d) und (f) zurück.

Dieselben nehmen besonders einfache Gestalten an, wenn man darin als eine der unabhängigen Veränderlichen die Temperatur T wählt. Setzen wir z. B. $T = y$, so folgt daraus $\frac{dT}{dy} = 1$ und $\frac{dT}{dx} = 0$, und zugleich haben wir dann statt E_{xy} und E'_{xy} zu schreiben: E_{xT} und E'_{xT} . Dadurch gehen die Gleichungen (d) und (f) über in:

$$(m) \quad \begin{cases} \frac{dS}{dx} = E_{xT}, \\ \frac{dU}{dx} = E'_{xT}. \end{cases}$$

Diese Gleichungen können wir sofort nach x integrieren und erhalten dadurch:

$$(n) \quad \begin{cases} S = \int E_{xT} dx + \varphi(T), \\ U = \int E'_{xT} dx + \psi(T), \end{cases}$$

worin $\varphi(T)$ und $\psi(T)$ zwei willkürliche Functionen von T sind.

Die beiden letzten Gleichungen kann man natürlich leicht wieder in der Weise umgestalten, dass man statt der Veränderlichen T eine beliebige andere Veränderliche y einführt. Man braucht dazu nur für T diejenige Function von x und y , welche diese Grösse darstellt, einzusetzen. Die dadurch entstehenden Gleichungen sind dieselben, zu welchen man gelangt, wenn man von den allgemeineren Differentialgleichungen (d) und (f) ausgeht, und auf diese das gewöhnliche Integrationsverfahren anwendet, und dabei zugleich bedenkt, dass nach (k) zu setzen ist:

$$\frac{dy}{dT} E_{xy} = E_{xT} \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dT} E'_{xy} = E'_{xT}.$$

Wir haben also im Vorigen mit Hülfe der partiellen Differentialgleichungen, welche aus der Gleichung (a) abgeleitet sind, Ausdrücke von S und U gewonnen, deren jeder noch eine willkürliche Function von T enthält. Will man nun auch diese dort willkürlich gebliebenen Functionen bestimmen, so muss man auf die Gleichungen (A) und (B), aus denen die Gleichung (a) durch Elimination von dQ hervorgegangen ist, zurückgehen.

§. 5. Nehmen wir an, der Zustand des Körpers sei durch seine Temperatur T und eine beliebige andere Veränderliche x bestimmt, so können wir den beiden Gleichungen (B) und (A) folgende Formen geben:

$$\frac{dS}{dT} dT + \frac{dS}{dx} dx = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} dT + \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dx} dx,$$

$$\frac{dU}{dT} dT + \frac{dU}{dx} dx = \left(\frac{dQ}{dT} - \frac{dw}{dT} \right) dT + \left(\frac{dQ}{dx} - \frac{dw}{dx} \right) dx.$$

Da diese Gleichungen für beliebige Werthe der Differentiale dT und dx gelten müssen, so zerfällt jede derselben, wie es in einem ähnlichen Falle schon oben zur Sprache gekommen ist, in zwei Gleichungen. Wir wollen hier von den so entstehenden vier Gleichungen nur die beiden benutzen, welche zur Bestimmung von $\frac{dS}{dT}$ und $\frac{dU}{dT}$ dienen können, nämlich:

$$(o) \quad \begin{cases} \frac{dS}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT}, \\ \frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT} - \frac{dw}{dT}. \end{cases}$$

Zur Bestimmung der beiden anderen Differentialcoefficienten $\frac{dS}{dx}$ und $\frac{dU}{dx}$ wenden wir die weiter oben abgeleiteten Gleichungen (m) an. Mit Hülfe dieser Ausdrücke der vier Differentialcoefficienten können wir folgende vollständige Differentialgleichungen von S und U bilden:

$$(p) \quad \begin{cases} dS = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} dT + E_{xT} dx, \\ dU = \left(\frac{dQ}{dT} - \frac{dw}{dT} \right) dT + E'_{xT} dx. \end{cases}$$

Da die Grössen S und U sich durch Functionen von T und x darstellen lassen müssen, in welchen die beiden Veränderlichen T und x als von einander unabhängig angesehen werden können, so muss für die beiden vorstehenden Gleichungen die bekannte Bedingungsgleichung der Integrabilität gelten. Für die erste Gleichung lautet diese:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{dE_{xT}}{dT},$$

oder anders geschrieben:

$$(q) \quad \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = T \frac{dE_{xT}}{dT},$$

welches die Gleichung (15) der vorstehenden Abhandlung ist. Für die zweite Gleichung lautet die Bedingungsgleichung:

$$(r) \quad \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dT} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dT} \right) = \frac{dE'_{xT}}{dT}.$$

Diese beiden Bedingungsgleichungen hängen so unter einander zusammen, dass sich aus der einen die Nothwendigkeit der anderen sofort ableiten lässt. Zwischen den beiden in ihnen vorkommenden Grössen E_{xT} und E'_{xT} besteht nämlich folgende Gleichung, welche sich aus (g) ergibt, wenn man darin $T = y$ setzt:

$$(s) \quad E'_{xT} = TE_{xT} - \frac{dw}{dx}.$$

Differentiirt man diese Gleichung nach T , so kommt:

$$\frac{dE'_{xT}}{dT} = T \frac{dE_{xT}}{dT} + E_{xT} - \frac{d}{dT} \left(\frac{dw}{dx} \right).$$

Bedenkt man nun, dass

$$E_{xT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dT} \right)$$

ist, so geht die vorige Gleichung über in:

$$(t) \quad \frac{dE'_{xT}}{dT} = T \frac{dE_{xT}}{dT} - \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dT} \right).$$

Mit Hülfe dieser Gleichung können wir von den beiden Gleichungen (q) und (r) sofort die eine auf die andere zurückführen.

Durch Integration der vollständigen Differentialgleichungen (p) lassen sich die beiden Grössen S und U , jede bis auf eine unbekannt bleibende Constante, bestimmen.

Natürlich kann man auch in diesen vollständigen Differentialgleichungen, wenn es für besondere Fälle zweckmässig erscheint, statt der Veränderlichen T irgend eine andere Veränderliche y einführen, was, wenn T als Function von x und y als bekannt vorausgesetzt wird, keine Schwierigkeit hat, und daher keiner weiteren Auseinandersetzung bedarf.

§. 6. Alle vorigen Gleichungen sind in solcher Weise entwickelt, dass in Bezug auf die äusseren Kräfte, welche auf den Körper wirken, und auf welche sich das äussere Werk bezieht, keine einschränkenden Bedingungen gestellt sind. Wir wollen nun den besonderen Fall etwas näher betrachten, wo die einzige fremde Kraft, welche bei den Zustandsänderungen des Körpers entweder hindernd oder fördernd wirkt, und daher ein positives oder negatives äusseres Werk bedingt, ein an der Oberfläche des Körpers stattfindender, überall gleicher und normal gegen die Oberfläche gerichteter Druck ist.

In diesem Falle ist, gemäss den Gleichungen (17) der vorstehenden Abhandlung, wenn der Druck mit p und das Volumen mit v bezeichnet wird, zu setzen:

$$\frac{dw}{dx} = Ap \frac{dv}{dx}$$

$$\frac{dw}{dy} = Ap \frac{dv}{dy}$$

Durch Einsetzung dieser Werthe in die in (c) und (e) gegebenen Ausdrücke von E_{xy} und E'_{xy} erhält man:

$$E_{xy} = A \left[\frac{d}{dy} \left(p \frac{dv}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(p \frac{dv}{dy} \right) \right],$$

$$E'_{xy} = AT^2 \left[\frac{d}{dy} \left(\frac{p}{T} \cdot \frac{dv}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{p}{T} \cdot \frac{dv}{dy} \right) \right].$$

In der letzteren dieser Gleichungen wollen wir zur Abkürzung setzen:

$$(u) \quad \pi = \frac{p}{T},$$

wodurch sie übergeht in:

$$E'_{xy} = AT^2 \left[\frac{d}{dy} \left(\pi \frac{dv}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\pi \frac{dv}{dy} \right) \right].$$

Führt man nun in diesen Ausdrücken die Differentiationen der Producte aus, und bedenkt dabei, dass $\frac{d^2v}{dx dy} = \frac{d^2v}{dy dx}$ ist, so erhält man:

$$(v) \quad \begin{cases} E_{xy} = A \left(\frac{dp}{dy} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dy} \right), \\ E'_{xy} = AT^2 \left(\frac{d\pi}{dy} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{d\pi}{dx} \cdot \frac{dv}{dy} \right). \end{cases}$$

Nimmt man an, dass eine der zur Bestimmung des Körperzustandes dienenden unabhängigen Veränderlichen, z. B. die bisher mit y bezeichnete Veränderliche, die Temperatur des Körpers sei, so hat man nur statt y überall T zu schreiben, also:

$$(w) \quad \begin{cases} E_{xT} = A \left(\frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dT} \right), \\ E'_{xT} = AT^2 \left(\frac{d\pi}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{d\pi}{dx} \cdot \frac{dv}{dT} \right). \end{cases}$$

Wendet man nun diese Ausdrücke auf die Gleichungen (p) an, und setzt darin zugleich $\frac{dw}{dT} = Ap \frac{dv}{dT}$, so kommt:

$$(x) \quad \begin{cases} dS = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} dT + A \left(\frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dT} \right) dx, \\ dU = \left(\frac{dQ}{dT} - A p \frac{dv}{dT} \right) dT + A T^2 \left(\frac{d\pi}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{d\pi}{dx} \cdot \frac{dv}{dT} \right) dx. \end{cases}$$

In den Paragraphen 12 und 13 und am Schlusse des Paragraphen 15 der vorstehenden Abhandlung wurde der Fall besprochen, wo der betrachtete Körper sich theils in einem, theils in einem anderen Aggregatzustande befindet, und wo die Aenderungen, welche der Körper bei constanter Temperatur erleiden kann, darin bestehen, dass die Grössen der in den beiden Aggregatzuständen befindlichen Theile sich ändern, womit eine Veränderung des Volumens, aber keine Veränderung des Druckes verbunden ist. Da in diesem Falle der Druck p nur von der Temperatur abhängt, und demgemäss auch der Bruch $\frac{p}{T}$, welchen wir mit π bezeichnet haben, nur von der Temperatur abhängen kann, so haben wir zu setzen:

$$\frac{dp}{dx} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d\pi}{dx} = 0.$$

Demnach gehen die Gleichungen (x) für diesen speciellen Fall über in:

$$(y) \quad \begin{cases} dS = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} dT + A \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} dx, \\ dU = \left(\frac{dQ}{dT} - A p \frac{dv}{dT} \right) dT + A T^2 \frac{d\pi}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} dx. \end{cases}$$

Wählt man als zweite unabhängige Veränderliche neben der Temperatur T das Volumen v , indem man $x = v$ setzt, so folgt daraus:

$$\frac{dv}{dx} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{dv}{dT} = 0,$$

und dadurch nehmen sowohl die allgemeineren Gleichungen (x), als auch die specielleren Gleichungen (y) folgende gemeinsame Form an:

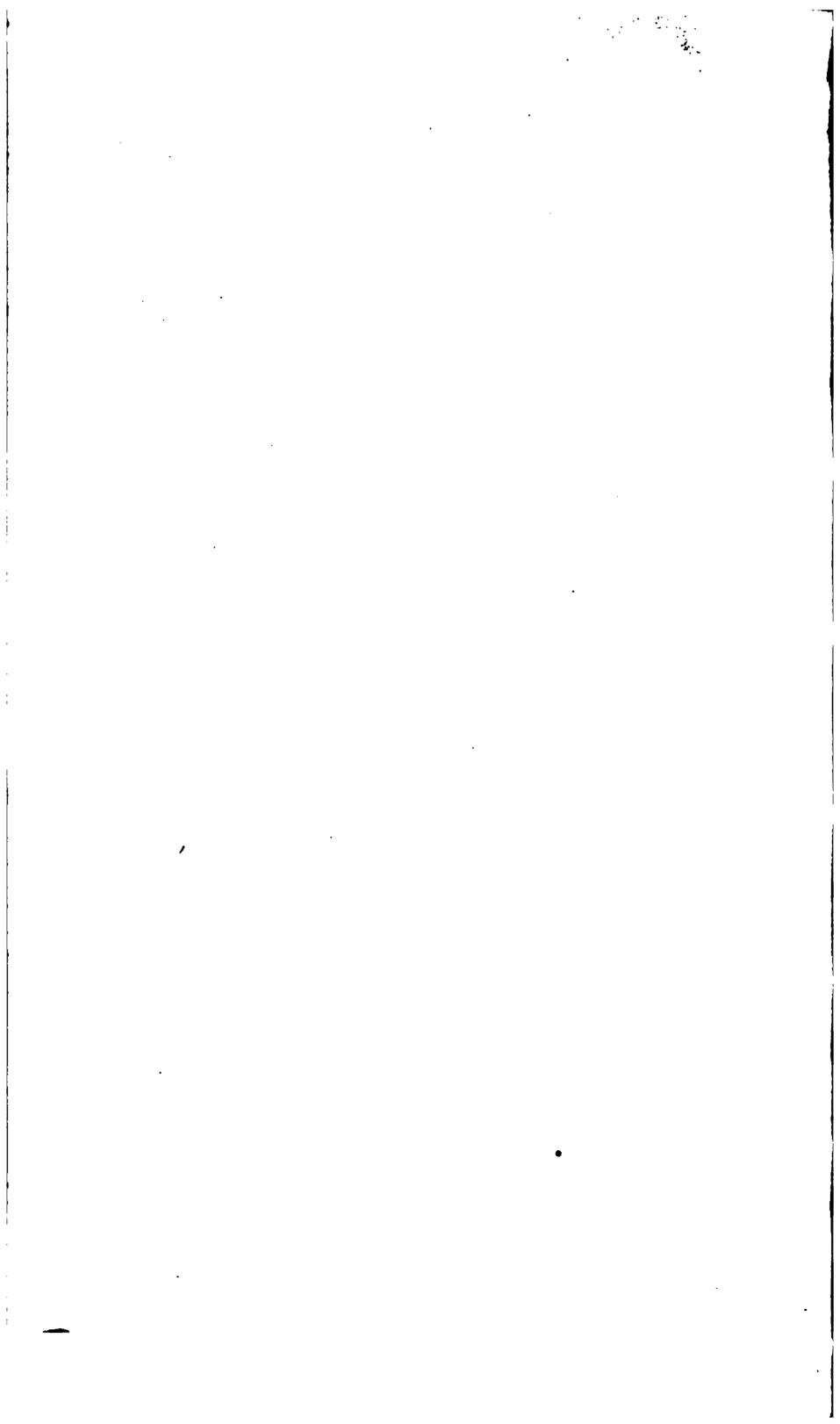
$$(z) \quad \begin{cases} dS = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} dT + A \frac{dp}{dT} dv, \\ dU = \frac{dQ}{dT} dT + A T^2 \frac{d\pi}{dT} dv. \end{cases}$$

Man kann, wie leicht zu ersehen ist, die obigen Gleichungen noch in verschiedenen anderen Weisen specialisiren, indem man bestimmte Grössen als Veränderliche wählt, oder die Gleichungen auf bestimmte Körperclassen anwendet. Indessen will ich hierauf, sowie auf die Aus-

führung der Integration der vollständigen Differentialgleichungen hier nicht weiter eingehen, weil ich schon in der vorstehenden Abhandlung einige derartige Fälle als Beispiele behandelt habe.

Ich hoffe, dass die in diesem Zusatze gegebene übersichtliche Zusammenstellung der auf die Entropie und Energie bezüglichen Differentialgleichungen dazu beitragen kann, die Mathematiker und Physiker mit diesen beiden Grössen, welche in der mechanischen Wärmetheorie eine so bedeutende Rolle spielen, näher vertraut zu machen, und ihnen den Gebrauch derselben zu erleichtern.

ABHANDLUNGEN
ÜBER DIE
ANWENDUNG DER MECHANISCHEN
WÄRMETHEORIE
AUF DIE
ELECTRISCHEN ERSCHEINUNGEN.



Einleitung
in die
mathematische Behandlung
der
Electricität.
(1866.)

§. 1. In den mathematischen Betrachtungen über Electricität handelt es sich zunächst darum, zu bestimmen, in welcher Weise irgend eine Electricitätsmenge, welche man einem leitenden Körper mittheilt, sich in oder auf demselben anordnet, sei es, dass der Körper von allen anderen leitenden Körpern weit entfernt ist, so dass keine fremden electrischen Kräfte auf ihn einwirken können, sei es, dass er sich in der Nähe anderer leitender Körper befindet, die entweder ebenfalls isolirt und mit gegebenen Electricitätsmengen versehen sein oder mit der Erde in Verbindung stehen können. Diese Bestimmung, sowie die sonstigen auf das Verhalten der Electricität bezüglichen Rechnungen werden sehr erleichtert durch die Einführung einer gewissen Function, welche, nachdem sie schon früher von verschiedenen Mathematikern, wie Laplace und Poisson, angewandt war, i. J. 1828 von George Green unter dem Namen *Potentialfunction* speciell behandelt¹⁾, und etwas später

¹⁾ An Essay on the Application of mathematical Analysis to the theories of Electricity and Magnetism; by George Green. Nottingham 1828. Wieder abgedruckt in Crelle's Journ. Bd. 44 und 47.

auch von Gauss zum Gegenstande sehr werthvoller mathematischer Entwicklungen gemacht ist ¹⁾).

Ich habe über diese Function, welche in der mathematischen Physik von ausserordentlicher Wichtigkeit ist, eine Schrift veröffentlicht, welche eben jetzt in erneuter und an verschiedenen Stellen vermehrter Auflage erschienen ist ²⁾. In dieser Schrift habe ich die Haupteigenschaften der Function und einer aus ihr durch Integration abgeleiteten Grösse, nämlich des *Potentials*, näher besprochen. Ich kann mich daher hier darauf beschränken, einige Sätze, welche zum Verständnisse dieser Einleitung und der folgenden Abhandlungen nöthig sind, kurz zu erwähnen, indem ich in Bezug auf die Beweise der Sätze und ihre weiteren Ausführungen auf jene Schrift verweisen kann.

Der Einfachheit wegen werde ich die Betrachtungen hier immer speciell auf Electricität beziehen, obwohl, wie man leicht sehen wird, das Gesagte sich mit geringen Modificationen auch auf andere Agentien, die nach dem umgekehrten Quadrate der Entfernung anziehend oder abstossend wirken, übertragen lässt.

§. 2. Die mathematischen Untersuchungen über Electrostatik pflegen von der Hypothese auszugehen, dass es zwei verschiedene Electricitäten gebe, deren Kräfte darin bestehen, dass zwei Mengen von gleichen Electricitäten sich abstossen und zwei Mengen von entgegengesetzten Electricitäten sich anziehen. Damit ist aber nicht gesagt, dass die Resultate dieser Untersuchungen in solcher Weise an die Hypothese geknüpft seien, dass sie mit derselben stehen und fallen; vielmehr lässt sich mit Bestimmtheit sagen, dass dieselben Resultate ihrem wesentlichen Inhalte nach auch gültig bleiben müssen, wenn jene Hypothese durch irgend eine andere ersetzt wird, welche ebenfalls geeignet ist, die experimentell bekannten electricischen Kräfte zu erklären. Gerade aus diesem Grunde haben die mathematischen Physiker kein Bedenken getragen, sich dieser Hypothese zu bedienen, und die Untersuchung, ob die Hypothese wirklich im wörtlichen Sinne als richtig zu betrachten ist, der Zukunft zu überlassen.

¹⁾ Allgemeine Lehrsätze in Beziehung auf die im verkehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernung wirkenden Anziehungs- und Abstossungskräfte. Resultate aus den Beobachtungen des magnetischen Vereins im Jahre 1839.

²⁾ Die Potentialfunction und das Potential, ein Beitrag zur mathematischen Physik. Leipzig bei J. A. Barth.

Es mögen nun zwei Electricitätsmengen gegeben sein, die durch q und q' bezeichnet werden sollen, in der Weise, dass diese Grössen als mathematisch positiv oder negativ betrachtet werden, je nachdem die Electricitätsmengen der einen oder anderen Art angehören. Denken wir uns diese beiden Electricitätsmengen in zwei Puncten concentrirt, so muss die Kraft, welche sie auf einander ausüben, erstens proportional jeder der beiden Mengen, also proportional dem aus den beiden Mengen gebildeten Producte sein, und zweitens ist sie, wie experimentell hinlänglich festgestellt ist, als umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung anzunehmen. Wir können also, wenn r die Entfernung der beiden Puncte von einander bedeutet, die Kraft durch folgenden Ausdruck darstellen:

$$\varepsilon \frac{qq'}{r^2},$$

worin ε einen constanten Factor bedeutet, welcher von dem Maasse abhängt, nach dem man die Electricitätsmengen messen will.

Wir wollen für unsere Betrachtungen folgendes Maass annehmen. Als Einheit der Electricität soll diejenige Menge gelten, welche auf eine gleich grosse Menge in der Einheit der Entfernung die Einheit der Kraft ausübt. In diesem Falle wird der constante Factor seinem absoluten Werthe nach gleich Eins. Es bleibt aber noch zu entscheiden, ob wir ihn gleich $+1$ oder gleich -1 setzen wollen. Dazu muss der Unterschied zwischen anziehender und abstossender Kraft in Betracht gezogen werden, indem, wenn die eine dieser Kräfte als positiv betrachtet wird, die andere als negativ in Rechnung zu bringen ist. Wir wollen uns in dieser Beziehung dahin entscheiden, eine Anziehung als positiv und eine Abstossung als negativ zu rechnen. Dann müssen wir bei der Betrachtung von Electricität, weil gleichartige Electricitätsmengen sich abstossen, den constanten Factor negativ machen, und haben ihn also nach der obigen Feststellung seines absoluten Werthes gleich -1 zu setzen. Der Ausdruck der Kraft, welchen die Mengen q und q' auf einander ausüben, wird somit:

$$-\frac{qq'}{r^2}.$$

§. 3. Nun möge weiter angenommen werden, dass nicht bloss Eine in einem Puncte concentrirte Electricitätsmenge q' auf die Menge q wirke, sondern dass beliebig viele in verschiedenen Pun-

ten concentrirte Electricitätsmengen q' , q_1' , q_2' etc. gegeben seien, welche gemeinsam auf q wirken, oder auch, dass die die Wirkung ausübende Electricität, anstatt in einzelnen Puncten concentrirt zu sein, über eine Linie, eine Fläche oder einen körperlichen Raum stetig verbreitet sei. Um in diesem Falle die betreffende Kraft nach Stärke und Richtung in möglichst einfacher Weise bestimmen zu können, bilden wir zunächst eine Grösse, welche folgendermaassen defnirt werden möge.

Der Punct, wo sich die Electricitätsmenge q befindet, welche die Wirkung erleidet, sei mit p bezeichnet, und die Abstände dieses Punctes von den Puncten, wo die Electricitätsmengen q' , q_1' , q_2' etc. concentrirt sind, mögen r , r_1 , r_2 etc. heissen. Dann wird die in Rede stehende Grösse, welche mit V bezeichnet zu werden pflegt, durch folgende Gleichung bestimmt:

$$(1) \quad V = - \left(\frac{q'}{r} + \frac{q_1'}{r_1} + \frac{q_2'}{r_2} + \text{etc.} \right)$$

oder, wenn man die Summe durch ein Summenzeichen andeutet:

$$(2) \quad V = - \sum \frac{q'}{r}.$$

Wenn die die Wirkung ausübende Electricität nicht in einzelnen Puncten concentrirt, sondern über eine Linie, eine Fläche oder einen körperlichen Raum stetig verbreitet ist, so denke man sich dieselbe in Elemente dq' zerlegt, bezeichne mit r den Abstand eines Elementes vom Puncte p und bilde dann statt der in der vorigen Gleichung angedeuteten Summe das entsprechende Integral, nämlich:

$$(3) \quad V = - \int \frac{dq'}{r}.$$

Dieser letztere Ausdruck von V ist der allgemeinere, und schliesst auch den vorigen in sich ein, denn man kann offenbar auch in dem Falle, wo endliche Electricitätsmengen in einzelnen Puncten concentrirt sind, eine Integration ausführen.

Es versteht sich übrigens dem Obigen nach von selbst, dass man nicht nur für Electricität, sondern auch für jedes andere nach dem umgekehrten Quadrate der Entfernung anziehend oder abstossend wirkende Agens einen Ausdruck dieser Art bilden kann, wobei man den in der allgemeinen Kraftformel vorkommenden Coëfficienten ϵ , dessen Werth von der für das Agens gewählten Maasseinheit abhängt, und den wir bei der Electricität durch -1

ersetzt haben, der Allgemeinheit wegen vorläufig beibehalten kann.

Die so bestimmte Grösse V ist es, welche Green die *Potentialfunction* genannt hat. Gauss hat später dieselbe Grösse einfach *Potential* genannt; indessen ist diese Benennung mit einem Uebelstande behaftet. Es giebt nämlich noch eine andere sehr wichtige Grösse, von der weiter unten die Rede sein wird, welche man *das Potential einer Menge auf eine andere* oder, nach Umständen, *das Potential einer Menge auf sich selbst* nennt. Man würde also bei der Annahme der Gauss'schen Benennungsweise für zwei Begriffe, die zwar verwandt, aber nicht gleich sind, dasselbe Wort *Potential* gebrauchen. Aus diesem Grunde habe ich in meinen auf Electricität bezüglichen Abhandlungen und in der oben citirten Schrift für die durch die Gleichung (3) definirte Grösse wieder den von Green vorgeschlagenen Namen *Potentialfunction* gewählt, und den Namen *Potential* nur für jene andere, aus der *Potentialfunction* durch Integration abgeleitete Grösse angewandt.

§. 4. Mit Hülfe der im vorigen Paragraphen besprochenen Function bestimmt sich nun die in irgend einem Punkte p wirkende Kraft folgendermaassen.

Wir wollen zunächst annehmen, die im Punkte p gedachte Electricitätsmenge, welche die Wirkung erleidet, und welche oben mit q bezeichnet wurde, sei eine *positive Electricitätseinheit*. Die auf diese Electricitätseinheit ausgeübte Kraft denken wir uns in drei in die Richtungen dreier rechtwinkliger Coordinaten fallende Componenten zerlegt, welche mit X , Y , Z bezeichnet werden mögen. Wenn wir dann V (die *Potentialfunction* der die Wirkung ausübenden Electricität an dem betreffenden Punkte) als Function der Coordinaten x , y , z des Punktes betrachten, so haben wir:

$$(4) \quad X = \frac{dV}{dx}; \quad Y = \frac{dV}{dy}; \quad Z = \frac{dV}{dz}.$$

Eben so einfach, wie die Kraftcomponenten nach den drei Coordinatenrichtungen lässt sich auch die Kraftcomponente nach irgend einer beliebigen anderen Richtung ausdrücken. Denken wir uns durch den Punkt p eine beliebige Linie gezogen, und bezeichnen den auf dieser Linie gemessenen Abstand des Punktes p von irgend einem anderen als Anfangspunct gewählten Punkte der Linie mit s , und dem entsprechend die unendlich kleine Zu-

nahme, welche V erleidet, wenn der betrachtete Punct p sich auf dieser Linie um das Wegelement ds fortbewegt, mit $\frac{dV}{ds} ds$, so wird die in die Richtung dieser Linie fallende Kraftcomponente, welche S heissen möge, bestimmt durch die Gleichung:

$$(5) \quad S = \frac{dV}{ds}.$$

Sollte sich im Puncte p nicht gerade eine Electricitätseinheit, sondern eine beliebige andere Electricitätsmenge befinden, welche die Wirkung erleidet, und welche, wie früher, mit q bezeichnet werden möge, in der Weise, dass q sowohl eine positive als auch eine negative Grösse darstellen kann, so lauten die Ausdrücke der Kraftcomponenten, welche diese Electricitätsmenge nach den Coordinatenrichtungen x, y, z und nach der beliebigen Richtung s erleidet:

$$q \frac{dV}{dx}, q \frac{dV}{dy}, q \frac{dV}{dz} \text{ und } q \frac{dV}{ds}.$$

Wenn man in der eben angegebenen Weise die in die drei Coordinatenrichtungen fallenden Kraftcomponenten ausgedrückt hat, so kann man daraus natürlich auch die ganze Kraft nach Grösse und Richtung leicht bestimmen.

§. 5. Bildet man eine Gleichung von der Form

$$V = A,$$

worin A eine Constante bedeutet, so ist dieses die Gleichung einer Fläche, welche die Eigenschaft hat, dass für jeden in ihr liegenden Punct die Kraft, welche eine dort gedachte Electricitätsmenge erleiden würde, auf der Fläche senkrecht ist. Die Fläche hat also in Bezug auf die hier betrachtete electricische Kraft dieselbe Bedeutung, wie die Oberfläche einer ruhenden Flüssigkeit in Bezug auf die Schwerkraft, und man nennt daher eine solche Fläche eine *Niveaufläche*.

Nimmt man für die Potentialfunction einen anderen constanten Werth an, indem man z. B. setzt:

$$V = B,$$

so wird dadurch eine andere Niveaufläche bestimmt, und auf diese Weise kann man unendlich viele Niveauflächen erhalten. Wir wollen demgemäss den Werth, welchen die Potentialfunction

in irgend einem Punkte des Raumes hat, und durch welchen die durch diesen Punkt gehende Niveaufläche bestimmt wird, kurz das *Potentialniveau* dieses Punktes nennen.

Bei der Electricität (und ebenso bei jedem anderen Agens, welches theils anziehende, theils abstossende Kräfte ausübt) können die Potentialniveaux sowohl positiv als negativ sein, und die Räume, in denen das Eine und das Andere stattfindet, werden durch eine Niveaufläche mit dem Potentialniveau Null von einander getrennt.

Denken wir uns nun in irgend einem Punkte des Raumes eine positive Electricitätseinheit concentrirt, und betrachten die Kraft, welche auf diese wirkt, in der Weise, dass wir für jede von dem Punkte ausgehende Richtung die in dieselbe fallende Kraftcomponente bestimmen, so lässt sich allgemein Folgendes sagen. Nach den Richtungen, nach welchen das Potentialniveau zunimmt, ist die Kraftcomponente positiv, und nach den Richtungen, nach welchen das Potentialniveau abnimmt, ist die Kraftcomponente negativ, und dem absoluten Werthe nach ist die Kraftcomponente um so grösser, je schneller in der betrachteten Richtung das Potentialniveau sich ändert, da dem Obigen nach die Kraftcomponente durch den betreffenden Differentialcoefficienten des Potentialniveaus dargestellt wird.

§. 6. Ausser der Eigenschaft, die Kraftcomponenten auf eine so einfache Art darzustellen, hat die Potentialfunction noch eine andere sehr wichtige Eigenschaft, welche hier zunächst für ein beliebiges nach dem umgekehrten Quadrate der Entfernung anziehend oder abstossend wirkendes Agens ausgesprochen, und dann sofort speciell auf Electricität angewandt werden soll.

Wenn der Punkt p in einem Raume gelegen ist, in welchem sich von dem Agens, dessen Potentialfunction durch V dargestellt wird, nichts befindet, so gilt die Gleichung:

$$6) \quad \frac{d^2 V}{dx^2} + \frac{d^2 V}{dy^2} + \frac{d^2 V}{dz^2} = 0.$$

Wenn dagegen der Punkt p sich in einem Raume befindet, welcher von dem wirksamen Agens oder von einem Theile desselben **stetig** erfüllt ist, so nimmt die Gleichung eine andere Gestalt an. Wir wollen die Dichtigkeit des Agens an der betreffenden Stelle des Raumes mit k bezeichnen (so dass die in einem Raum-

elemente $d\tau$ befindliche Menge des Agens durch $k d\tau$ dargestellt wird), dann gilt die Gleichung:

$$(7) \quad \frac{d^2 V}{dx^2} + \frac{d^2 V}{dy^2} + \frac{d^2 V}{dz^2} = -4\pi \varepsilon k.$$

Diese letztere Gleichung ist die allgemeinere und umfasst die vorige, denn, wenn der Punct p sich ausserhalb des von dem wirksamen Agens erfüllten Raumes befindet, so ist dort $k = 0$, und dadurch geht die Gleichung (7) in (6) über. Aus der Gleichung (7) ergibt sich, dass man vermöge der Potentialfunction nicht nur die Kräfte, welche das wirksame Agens ausübt, sondern auch die Vertheilung des Agens selbst bestimmen kann.

Setzt man für den Coëfficienten ε den Werth -1 , welchen wir bei der Electricität, gemäss der für dieselbe gewählten Maass-einheit, in Anwendung gebracht haben, so geht die Gleichung (7) über in:

$$(8) \quad \frac{d^2 V}{dx^2} + \frac{d^2 V}{dy^2} + \frac{d^2 V}{dz^2} = 4\pi k.$$

§. 7. Es möge nun, wie es im Anfange dieser Einleitung gesagt wurde, angenommen werden, es sei irgend ein aus einem leitenden Stoffe bestehender, aber von Nichtleitern umgebener Körper gegeben, und demselben sei eine beliebige Electricitätsmenge mitgetheilt, die sich entweder für sich allein, oder unter dem Einflusse fremder, auf anderen Körpern befindlicher Electricitätsmengen in das Gleichgewicht zu setzen habe. Es fragt sich dann, wie man die für dieses Gleichgewicht zu erfüllende Bedingung am einfachsten mathematisch ausdrücken kann, und wo sich dabei die getrennt vorhandene Electricität befinden muss. Dabei mag bemerkt werden, dass man voraussetzt, im un-electrischen Zustande enthalte ein Körper in jedem seiner Elemente gleiche Mengen positiver und negativer Electricität, während im electricischen Zustande in oder an dem Körper Stellen vorkommen, wo ein Ueberschuss an positiver oder negativer Electricität vorhanden sei. Einen solchen irgendwo vorhandenen Ueberschuss an positiver oder negativer Electricität wollen wir, wie es vorher geschehen ist, *getrennte* Electricität nennen.

Wenn in dem leitenden Körper Gleichgewicht sein soll, so müssen im Innern desselben an jeder Stelle die von den verschiedenen Theilen der vorhandenen Electricität ausgeübten Kräfte

sich gegenseitig aufheben, so dass ihre Resultante Null ist, denn wenn an irgend einer Stelle eine Resultante von angebbarem Werthe bestände, so würde sich die hier vorhandene positive Electricität in der Richtung der Resultante und die negative Electricität in der entgegengesetzten Richtung bewegen, was der gemachten Voraussetzung, dass Gleichgewicht stattfinden soll, widerspräche. In der Bedingung, dass die Resultante Null sein muss, ist zugleich mit einbegriffen, dass, wenn man sich die Resultante in drei nach den Coordinatenrichtungen gehende Componenten zerlegt denkt, auch diese Componenten einzeln Null sein müssen. Es müssen also überall im Innern des leitenden Körpers folgende drei Gleichungen gelten:

$$\frac{dV}{dx} = 0; \quad \frac{dV}{dy} = 0; \quad \frac{dV}{dz} = 0,$$

und hieraus ergibt sich als Gleichgewichtsbedingung, dass die *Potentialfunction V innerhalb des leitenden Körpers einen constanten Werth haben muss.*

Dem eben Gesagten nach lassen sich auch die folgenden drei Gleichungen bilden:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = 0; \quad \frac{d^2V}{dy^2} = 0; \quad \frac{d^2V}{dz^2} = 0,$$

und wenn man diese auf die Gleichung (8) anwendet, so findet man, dass im Innern des leitenden Körpers überall

$$k = 0$$

sein muss. Man gelangt also auf diese Weise zu dem wichtigen Schlusse, dass im Gleichgewichtszustande sich in dem Körper, soweit er leitend ist, nirgends getrennte Electricität befinden kann, sondern dass nur an der Oberfläche, wo der leitende Körper von Nichtleitern begrenzt ist, getrennte Electricität angehäuft sein kann.

Man muss sich also an der Oberfläche eine sehr dünne Schicht mit der getrennten Electricität erfüllt denken. Eine genaue Bestimmung der Dicke dieser Schicht würde sich ohne näheres Eingehen auf das Wesen der Electricität und auf die Natur der leitenden und nichtleitenden Medien, an deren Trennungsfäche die Electricität angehäuft ist, nicht wohl ausführen lassen. Man pflegt sich daher mit dem Resultate, dass die Dicke sehr gering sein muss, zu begnügen, und bei den meisten Betrachtungen

sieht man von der Dicke der Schicht ganz ab, und betrachtet einfach die Electricität als auf einer Fläche befindlich.

§. 8. Da man es in der Electricitätslehre, wie eben erwähnt wurde, mit einem Falle zu thun hat, wo man, wenigstens bei mathematischen Untersuchungen, anzunehmen pflegt, dass das wirksame Agens (nämlich die getrennte Electricität) nicht einen körperlichen Raum ausfüllt, sondern sich auf einer Fläche befindet, so muss hier noch ein auf diesen Fall bezüglicher wichtiger Satz angeführt werden.

Durch einen Punct einer solchen Fläche, welche das Agens enthält, sei eine senkrecht gegen die Fläche gerichtete Gerade gezogen, und auf dieser Geraden denke man sich den Punct p , auf welchen die Potentialfunction sich bezieht, beweglich. Der Abstand des Punctes p von der Fläche, welcher an der einen Seite der Fläche als positiv und an der anderen Seite als negativ zu betrachten ist, sei mit n bezeichnet. Wenn wir nun den auf diese Gerade bezüglichen Differentialcoefficienten $\frac{dV}{dn}$ bilden, welcher die in die Normalrichtung fallende Componente der Kraft darstellt, so hat derselbe an den beiden Seiten der Fläche verschiedene Werthe, indem er beim Hindurchgehen des Punctes durch die Fläche eine sprungweise Aenderung seines Werthes erleidet, deren Grösse von der an der betreffenden Stelle der Oberfläche stattfindenden Dichtigkeit abhängt. Sei die Flächendichtigkeit an dieser Stelle mit h bezeichnet (so dass ein dort befindliches Flächenelement $d\omega$ die Menge $h d\omega$ des Agens enthält), und seien ferner die beiden Werthe, welche der Differentialcoefficient $\frac{dV}{dn}$ annimmt, wenn der Punct p an der positiven und an der negativen Seite bis dicht an die Fläche heranrückt, mit $\left(\frac{dV}{dn}\right)_{+0}$ und $\left(\frac{dV}{dn}\right)_{-0}$ bezeichnet, so gilt die Gleichung:

$$(9) \quad \left(\frac{dV}{dn}\right)_{+0} - \left(\frac{dV}{dn}\right)_{-0} = -4\pi \varepsilon h.$$

Wendet man diese Gleichung speciell auf Electricität an, so ist wieder, wie bisher, $\varepsilon = -1$ zu setzen, und es kommt:

$$(10) \quad \left(\frac{dV}{dn}\right)_{+0} - \left(\frac{dV}{dn}\right)_{-0} = 4\pi h.$$

Wenn die betrachtete Fläche die Grenzfläche eines leitenden Körpers bildet, so weiss man, dass im Inneren eines leitenden Körpers bis dicht an die Oberfläche die Potentialfunction V constant ist. Demnach hat man, wenn die Normale nach Aussen positiv und nach Innen negativ gerechnet wird,

$$\left(\frac{dV}{dn}\right)_{-0} = 0,$$

und die vorige Gleichung geht daher über in:

$$(11) \quad \left(\frac{dV}{dn}\right)_{+0} = 4\pi h.$$

Hierdurch ist die Beziehung zwischen der dicht an der Oberfläche eines leitenden Körpers wirkenden Normalkraft und der daselbst stattfindenden electricischen Dichtigkeit gegeben.

§. 9. Wir wollen nun für einzelne Fälle betrachten, in welcher Weise die Electricität sich auf der Oberfläche eines leitenden Körpers anordnet ¹⁾.

Die Bedingung, aus welcher diese Anordnung zu bestimmen ist, ist immer die, dass die Potentialfunction der gesammten Electricität in jedem leitenden Körper constant sein muss, woraus dann folgt, dass die Resultante der electricischen Kräfte Null ist.

Als einfachsten Fall wollen wir annehmen, es sei ein leitender Körper von der Gestalt einer *Kugel* gegeben, diesem sei eine gewisse Electricitätsmenge Q , die positiv oder negativ sein kann, mitgetheilt, und ausser dieser Electricitätsmenge seien in der Nähe keine getrennten Electricitäten vorhanden, welche auf dieselbe einwirken könnten.

In diesem Falle kann man sofort daraus, dass die Kugel nach allen Seiten symmetrisch ist, schliessen, dass die Electricität sich *gleichförmig* über die Oberfläche verbreiten muss. Da die Grösse der Oberfläche, wenn a den Radius der Kugel bedeutet, durch $4\pi a^2$ dargestellt wird, so erhalten wir für die mit h bezeichnete Flächendichtigkeit der Electricität die Gleichung:

¹⁾ Manche der im Folgenden entwickelten Gleichungen finden sich schon, wenn auch zum Theil in etwas anderer Form, in einem von mir im Jahre 1852 veröffentlichten Aufsätze: „Ueber die Anordnung der Electricität auf einer einzelnen sehr dünnen Platte und auf den beiden Belegungen einer Franklin'schen Tafel.“ Pogg. Ann. Bd. LXXXVI, S. 161.

$$(12) \quad h = \frac{Q}{4\pi a^2}.$$

Ein zweiter etwas allgemeinerer Fall, welcher den vorigen als speciellen Fall in sich schliesst, und welcher ebenfalls zu einem sehr einfachen Resultate führt, ist der, wenn der leitende Körper die Gestalt eines *Ellipsoids* hat. Für diesen Fall hat Poisson zur Bestimmung der electricischen Dichtigkeit an den verschiedenen Punkten der Oberfläche folgende Regel gegeben, deren Richtigkeit sich leicht nachweisen lässt,

Man denke sich um das gegebene Ellipsoid ein zweites ähnliches und concentrisches Ellipsoid mit gleichgerichteten Axen beschrieben, welches seiner Grösse nach nur sehr wenig von dem gegebenen verschieden sei, so dass zwischen beiden Ellipsoidflächen eine sehr dünne Schicht eingeschlossen sei, und diese Schicht denke man sich gleichförmig mit Electricität ausgefüllt. Die unter diesen Umständen über irgend einem Oberflächenelemente befindliche Electricitätsmenge ist gleich derjenigen, welche im Gleichgewichtszustande auf dem Oberflächenelemente vorhanden sein muss.

Aus dieser Regel lässt sich der mathematische Ausdruck der Flächendichtigkeit an verschiedenen Stellen leicht ableiten. Betrachten wir irgend ein Element $d\omega$ der Oberfläche des gegebenen Ellipsoids, und nennen die Dicke der Schicht an dieser Stelle γ , so ist $\gamma d\omega$ der unendlich kleine Theil der Schicht, welcher sich über diesem Oberflächenelemente befindet. Ferner wollen wir die Raumdichtigkeit, welche man erhält, wenn man sich die Schicht gleichförmig von der gegebenen Electricitätsmenge erfüllt denkt, mit k bezeichnen. Dann befindet sich über dem Flächenelemente $d\omega$ die Electricitätsmenge $k\gamma d\omega$. Nun wird aber andererseits, wenn wir mit h die Flächendichtigkeit der Electricität an der betreffenden Stelle bezeichnen, die auf dem Flächenelemente $d\omega$ befindliche Electricitätsmenge durch $h d\omega$ dargestellt. Aus der Vergleichung dieser beiden Ausdrücke folgt, dass man zu setzen hat:

$$h = k\gamma.$$

Seien nun a, b, c die Halbaxen des gegebenen Ellipsoids, und $a(1 + \delta), b(1 + \delta), c(1 + \delta)$, worin δ eine sehr kleine Grösse ist, die Halbaxen des construirt gedachten concentrischen Ellipsoids. Wenn man dann nach dem betrachteten Punkte der Oberfläche vom Mittelpunkte aus einen Leitstrahl zieht, dessen

Länge u heissen möge, und diesen Leitstrahl bis zur concentrischen Ellipsoidfläche fortgesetzt denkt, so wird seine Länge bis zum Durchschnitte mit dieser zweiten Fläche durch $u(1 + \delta)$ dargestellt. Das zwischen beiden Flächen liegende Stück des Leitstrahles hat also die Länge $\delta \cdot u$. Multiplicirt man diese Grösse mit dem Cosinus des Winkels, welchen der Leitstrahl mit der an der betreffenden Stelle auf der Oberfläche errichteten Normale bildet, so erhält man die dort stattfindende Dicke der Schicht. Es kommt also, wenn man diesen Winkel mit φ bezeichnet:

$$\gamma = \delta \cdot u \cos \varphi.$$

Dieses in die vorige Gleichung eingesetzt, giebt:

$$(13) \quad h = k \delta \cdot u \cos \varphi.$$

Hierin kann man zunächst das Product $k \delta$ bestimmen. Das Volumen des gegebenen Ellipsoids ist $\frac{4}{3} \pi a b c$. Entsprechend ist das Volumen des construirt gedachten concentrischen Ellipsoids $\frac{4}{3} \pi a b c (1 + \delta)^3$, wofür man, da δ als sehr klein vorausgesetzt ist, schreiben kann: $\frac{4}{3} \pi a b c (1 + 3 \delta)$. Zieht man nun das erste Volumen vom zweiten ab, so erhält man das Volumen der zwischen beiden Flächen befindlichen Schicht, nämlich:

$$4 \pi a b c \cdot \delta.$$

Da nun die Raumdichtigkeit innerhalb dieser Schicht mit k bezeichnet ist, so kann man, wenn die gegebene, unserem Ellipsoid mitgetheilte Electricitätsmenge Q heisst, schreiben:

$$Q = 4 \pi a b c \cdot \delta \cdot k,$$

und daraus folgt:

$$k \delta = \frac{Q}{4 \pi a b c}.$$

Dieses in den in (13) gegebenen Ausdruck von h eingesetzt, giebt:

$$(14) \quad h = \frac{Q}{4 \pi a b c} u \cos \varphi.$$

Es bleibt nun nur noch das Product $u \cos \varphi$ auszudrücken. Seien x, y, z die Coordinaten des betrachteten Oberflächenpunctes, wo man die Dichtigkeit bestimmen will, so werden die Cosinus der Winkel, welche der Leitstrahl mit den Coordinatenaxen bildet, ausgedrückt durch

$$\frac{x}{u}, \frac{y}{u}, \frac{z}{u}.$$

Ferner werden die Cosinus der Winkel, welche die Normale mit den Coordinatenaxen bildet, ausgedrückt durch:

$$\frac{\frac{x}{a^2}}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}; \quad \frac{\frac{y}{b^2}}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}; \quad \frac{\frac{z}{c^2}}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}.$$

Hieraus folgt, dass man für den Cosinus des Winkels φ , den der Leitstrahl mit der Normale bildet, folgenden Ausdruck erhält:

$$\cos \varphi = \frac{\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2}}{u \sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}.$$

Der Zähler dieses Bruches hat einen sehr einfachen Werth. Es gilt nämlich für einen Punkt der Oberfläche eines Ellipsoids mit den Halbaxen a, b, c bekanntlich die Gleichung:

$$(15) \quad \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1.$$

Setzen wir diesen Werth ein, und multipliciren ausserdem die Gleichung durch u , so kommt:

$$u \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}.$$

Durch Anwendung dieses Werthes auf die Gleichung (14) erhalten wir den gesuchten mathematischen Ausdruck der Flächen-dichtigkeit h , nämlich:

$$(16) \quad h = \frac{Q}{4\pi abc} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}.$$

Aus diesem Ausdrucke kann man noch mit Hülfe der Gleichung (15) eine der Coordinaten eliminiren. Man kann z. B. nach (15) setzen:

$$\frac{z^2}{c^2} = 1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2},$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$(17) \quad h = \frac{Q}{4\pi ab} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{c^2 - a^2}{a^4} x^2 + \frac{c^2 - b^2}{b^4} y^2}}$$

§. 10. Aus dem vorigen Resultate lässt sich als specieller Fall noch ein Resultat ableiten, welches von besonderem Interesse ist.

Man betrachtet oft den Fall, wo der leitende Körper, dem man Electricität mittheilt, die Form einer dünnen Platte hat, wobei man als Grenzfall auch die Platte als unendlich dünn annehmen kann. Es fragt sich dann, wie sich auf einer solchen Platte die Electricität vertheilt. Für Platten von elliptischer Gestalt kann man nun die Vertheilung der Electricität dem Vorigen nach ohne Weiteres hinschreiben, wenn man eine elliptische Platte als ein sehr flaches Ellipsoid ansieht.

Sei die Halbaxe c als diejenige angenommen, welche sehr klein geworden ist, so wollen wir die Gleichung (17) in folgender Form schreiben:

$$(18) \quad h = \frac{Q}{4\pi ab} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} + c^2 \left(\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} \right)}}$$

Hierin ist von den beiden unter dem Wurzelzeichen stehenden Grössen

$$1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} \text{ und } c^2 \left(\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} \right)$$

im Allgemeinen die letztere gegen die erstere als sehr klein anzusehen, und nur in der Nähe des Randes, wo die erstere sich dem Werthe Null nähert, gewinnt dadurch die letztere an Bedeutung.

Nimmt man die Platte als unendlich dünn an, so dass die mit dem Factor c^2 behaftete Grösse als ganz verschwindend zu betrachten sei, so hat man zu setzen:

$$(19) \quad h = \frac{Q}{4\pi ab} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2}}}$$

In diesem extremen Falle würde die Dichtigkeit am Rande unendlich gross werden.

Ist die Platte kreisförmig, so muss man $b = a$ setzen. Zugleich kann man dann, wenn r den Abstand des betrachteten Punktes vom Mittelpunkte bedeutet, schreiben: $x^2 + y^2 = r^2$, wodurch die Gleichungen (18) und (19) übergehen in:

$$(20) \quad h = \frac{Q}{4\pi a^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2} + \frac{c^2 r^2}{a^4}}}$$

$$(21) \quad h = \frac{Q}{4\pi a^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}}}$$

§. 11. Nach diesen Betrachtungen über einzelne leitende Körper, wollen wir uns zur Betrachtung eines anderen Falles wenden, welcher für die Praxis von grosser Wichtigkeit ist, nämlich dessen, wo zwei leitende Körper gegeben sind, die solche Gestalt und Lage haben, dass ein grosses Stück der Oberfläche des einen einem entsprechenden Stücke der Oberfläche des anderen angenähert parallel ist, und ihm sehr nahe gegenüber liegt. Es ist dieses, wie man leicht sieht, der Fall des *Condensators*, der *Franklin'schen Tafel* und der *Leidener Flasche*.

Ich will in Bezug auf diesen Fall zuerst die Entwicklung von Green mittheilen, und dann den Gleichungen eine etwas erweiterte Gestalt geben.

Der eine Körper sei mit K_1 und der in ihm stattfindende constante Werth der Potentialfunction mit V_1 bezeichnet, und entsprechend möge der andere Körper K_2 und der in ihm stattfindende constante Werth der Potentialfunction V_2 heissen. Zwischen beiden Körpern ist die Potentialfunction veränderlich, und sie soll hier einfach mit V bezeichnet werden.

Nun wählen wir irgend einen Punkt an der Oberfläche des Körpers K_1 zur Betrachtung aus, und machen ihn zum Anfangspunkte eines rechtwinkligen Coordinatensystemes, dessen s -Axe die in dem Punkte errichtete Normale (und zwar nach Aussen hin positiv gerechnet) und dessen x - und y -Axen irgend zwei in der Tangentialebene gelegene auf einander rechtwinklige Gerade seien. Da dieser als Anfangspunkt gewählte Punkt noch zum Körper K_1 gehört, so hat die Potentialfunction in ihm den Werth V_1 , welcher im Körper K_1 überall bis zur Oberfläche hin gültig ist. Gehen wir aber von diesem Punkte aus in der Richtung der s -Axe vorwärts, so ändert sich die Potentialfunction, und an der Stelle, wo

die x -Axe die Oberfläche des Körpers K_2 schneidet, hat sie den Werth V_2 . Wir können also, wenn wir den Abstand der zweiten Fläche von der ersten mit c bezeichnen, nach dem Taylor'schen Lehrsätze folgende Gleichung bilden:

$$V_2 = V_1 + \frac{dV}{dz} c + \frac{d^2V}{dz^2} \cdot \frac{c^2}{1 \cdot 2} + \frac{d^3V}{dz^3} \cdot \frac{c^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \text{etc.}$$

Da nun, wenn wir als Längeneinheit eine Grösse wählen, welche den Dimensionen der gegebenen Körper entspricht, der Abstand c eine kleine Grösse sein soll, so können wir uns in dieser nach steigenden Potenzen von c geordneten Reihe auf die Betrachtung weniger Glieder beschränken, und wir wollen dieses in der Weise thun, dass wir die Glieder von höherer als zweiter Ordnung vernachlässigen, also nur die drei ersten Glieder an der rechten Seite berücksichtigen. Wenn wir dann noch das erste Glied von der rechten Seite auf die linke schaffen, so können wir die Gleichung so schreiben:

$$(22) \quad V_2 - V_1 = \frac{dV}{dz} c + \frac{d^2V}{dz^2} \cdot \frac{c^2}{2}.$$

Hierin können wir die beiden an der rechten Seite vorkommenden Differentialcoefficienten auf Einen reduciren, wenn wir die für den ganzen zwischen beiden Körpern liegenden Raum geltende Gleichung

$$(23) \quad \frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2} = 0$$

in Anwendung bringen. Diese Entwicklung will ich in etwas anderer und, wie es mir scheint, bequemerer Weise, als Green, ausführen.

Man denke sich, dass man von dem in der Oberfläche des Körpers K_1 liegenden Anfangspuncte der Coordinaten aus, in der xs -Ebene nach einem anderen ausserhalb des Körpers oder in dessen Oberfläche gelegenen unendlich nahen Puncte fortschreite, dessen Coordinaten dx und ds sein mögen. Die dadurch entstehende kleine Aenderung der Potentialfunction V wird durch folgende Gleichung bestimmt:

$$dV = \frac{dV}{dx} dx + \frac{dV}{ds} ds + \frac{d^2V}{dx^2} \cdot \frac{dx^2}{2} + \frac{d^2V}{dx ds} dx ds + \frac{d^2V}{ds^2} \cdot \frac{ds^2}{2} + \text{etc.}$$

Nimmt man nun bestimmter an, dieser andere Punct sei, wie

der Anfangspunct der Coordinaten, in der Oberfläche des Körpers K_1 gelegen, so hat die Potentialfunction hier ebenfalls den Werth V_1 und das an der linken Seite stehende Differential dV ist somit gleich Null zu setzen. Zugleich lässt sich für diesen Fall aus der Gestalt der Curve, in welcher die xz -Ebene die Oberfläche des Körpers schneidet, die Beziehung zwischen den Differentialen dx und dz ableiten. Da die x -Axe die in dem betreffenden Punkte an die Curve gelegte Tangente ist, so erhalten wir, wenn wir den Krümmungsradius der Curve in diesem Punkte mit R bezeichnen, die Gleichung:

$$dz = \mp \frac{1}{2R} dx^2 + \text{etc.},$$

worin das obere oder untere Zeichen zu wählen ist, jenachdem die Curve, von der Seite der positiven z , d. h. von der Aussenseite des Körpers betrachtet, convex oder concav ist. Setzen wir diesen Werth von dz in die vorige Gleichung ein, und setzen zugleich die linke Seite gleich Null, so kommt:

$$0 = \frac{dV}{dx} dx + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2} \mp \frac{1}{R} \cdot \frac{dV}{dz} \right) dx^2 + \text{etc.}$$

Da diese Gleichung für beliebige Werthe von dx richtig sein muss, so folgt, dass die Coëfficienten der verschiedenen Potenzen von dx einzeln gleich Null sein müssen, woraus sich ergibt:

$$\frac{dV}{dx} = 0; \quad \frac{d^2V}{dx^2} \mp \frac{1}{R} \cdot \frac{dV}{dz} = 0.$$

Die zweite dieser Gleichungen wollen wir in folgender Form schreiben:

$$(24) \quad \frac{d^2V}{dx^2} = \pm \frac{1}{R} \cdot \frac{dV}{dz}.$$

Ebenso erhält man für die yz -Ebene, wenn die Curve, in welcher diese Ebene die Oberfläche schneidet, den Krümmungsradius R' hat:

$$(25) \quad \frac{d^2V}{dy^2} = \pm \frac{1}{R'} \cdot \frac{dV}{dz}.$$

Diese Werthe von $\frac{d^2V}{dx^2}$ und $\frac{d^2V}{dy^2}$ in die Gleichung (23) eingesetzt, giebt:

$$\left(\pm \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'} \right) \frac{dV}{dz} + \frac{d^2V}{dz^2} = 0$$

oder:

$$(26) \quad \frac{d^2 V}{ds^2} = \left(\mp \frac{1}{R} \mp \frac{1}{R'} \right) \frac{dV}{ds}.$$

Wendet man diesen Werth von $\frac{d^2 V}{ds^2}$ auf die Gleichung (22) an, so kommt:

$$(27) \quad V_2 - V_1 = \frac{dV}{ds} c \left[1 + \frac{c}{2} \left(\mp \frac{1}{R} \mp \frac{1}{R'} \right) \right].$$

Hierin kann noch für den Differentialcoefficienten $\frac{dV}{ds}$ ein anderer Ausdruck gesetzt werden. Nach Gleichung (11) ist nämlich, wenn h_1 die Dichtigkeit der Electricität an dem betrachteten Punkte der Oberfläche des Körpers K_1 bedeutet, zu setzen:

$$\frac{dV}{ds} = 4\pi h_1,$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$(28) \quad V_2 - V_1 = 4\pi h_1 c \left[1 + \frac{c}{2} \left(\mp \frac{1}{R} \mp \frac{1}{R'} \right) \right].$$

§. 12. Eine ganz entsprechende Gleichung kann man bilden, wenn man von einem Punkte der Oberfläche des Körpers K_2 ausgeht, und sich denkt, dass man in der dort errichteten Normale bis zur Oberfläche des Körpers K_1 fortschreite.

Dabei hat man statt der Differenz $V_2 - V_1$ die Differenz $V_1 - V_2$ und statt der Grösse h_1 die Grösse h_2 , welche die Dichtigkeit der Electricität auf der Oberfläche des Körpers K_2 bedeutet, zu setzen.

Ferner ist in dieser neuen Gleichung an die Stelle von c die Strecke zu setzen, um welche man in der auf der Oberfläche des Körpers K_2 errichteten Normale fortschreiten muss, um zur Oberfläche des Körpers K_1 zu gelangen. Wenn die beiden Oberflächen an der betrachteten Stelle genau parallel sind, so ist die auf der einen errichtete Normale auch auf der anderen normal, und man kann daher beide Betrachtungen an einer und derselben Normale anstellen. Sollten dagegen die Flächen an der betrachteten Stelle nicht genau parallel sein, so fallen die an zwei einander gegenüber liegenden Punkten errichteten Normalen nicht genau zusammen, und die auf ihnen gemessenen Abstände sind nicht genau gleich. Wenn man indessen voraussetzt, dass die Abweichung vom Pa-

rallelismus so gering ist, dass der Winkel zwischen beiden Normalen nur eine Grösse von derselben Ordnung wie c ist, so lässt sich leicht ersehen, dass der Unterschied zwischen den auf den beiden Normalen gemessenen Abständen so gering sein muss, dass man, nachdem der eine mit c bezeichnet ist, den anderen durch einen Ausdruck von der Form $c + mc^2$ darstellen kann. Der Unterschied ist also eine Grösse von dritter Ordnung in Bezug auf c , und kann somit in unseren Gleichungen, die nur bis zur zweiten Ordnung richtig sein sollen, vernachlässigt werden.

Endlich kommen in der neuen Gleichung statt der Krümmungsradien der Oberfläche des Körpers K_1 diejenigen der Oberfläche des Körpers K_2 vor. Wenn die beiden Flächen, soweit wir sie betrachten, einander überall parallel sind, oder wenigstens vom Parallelismus nur so wenig abweichen, wie vorher vorausgesetzt wurde, so können die Krümmungsradien der zweiten Fläche an der gegenüber liegenden Stelle und in den entsprechenden Ebenen von den Krümmungsradien der ersten Fläche nur um Grössen von der Ordnung c verschieden sein, und da der von diesen Krümmungsradien abhängige Theil der Formel schon den Factor c^2 hat, so würden durch die Unterschiede der Krümmungsradien nur Verschiedenheiten von der dritten Ordnung entstehen, die wieder vernachlässigt werden können. Eine andere Verschiedenheit aber ist zu beachten. Die beiden Curven, in welchen irgend eine senkrechte Ebene die beiden Oberflächen schneidet, verhalten sich in der Beziehung entgegengesetzt, dass, wenn die eine nach aussen convex ist, dann die andere nach aussen concav ist, und umgekehrt. Wir können also in der zweiten Gleichung zwar für die Krümmungsradien dieselben Werthe anwenden, wie in der ersten, müssen aber die vor den betreffenden Brüchen stehenden Vorzeichen umkehren.

Aus allen diesen Betrachtungen ergibt sich, dass die zweite Gleichung folgendermaassen lautet:

$$(29) \quad V_1 - V_2 = 4\pi h_2 c \left[1 + \frac{c}{2} \left(\pm \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'} \right) \right].$$

Die Gleichungen (28) und (29) können auch, unter entsprechender Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnungen, so geschrieben werden:

$$(30) \quad h_1 = \frac{V_2 - V_1}{4\pi c} \left[1 + \frac{c}{2} \left(\pm \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'} \right) \right]$$

$$(31) \quad h_2 = \frac{V_1 - V_2}{4\pi c} \left[1 + \frac{c}{2} \left(\mp \frac{1}{R} \mp \frac{1}{R'} \right) \right].$$

Man sieht hieraus, dass die electricische Dichtigkeit auf jeder der beiden Flächen in dem ersten und bedeutendsten Gliede nur von der Differenz der beiden Werthe der Potentialfunction (oder, kürzer gesagt, von der *Potentialniveaudifferenz* der beiden Körper) und von dem Abstände der Flächen abhängt. Daraus folgt, dass, wenn ein Stück der einen Oberfläche dem gegenüberliegenden Stücke der anderen parallel ist, so dass c einen constanten Werth hat, dann auf diesen Flächenstücken auch die electricische Dichtigkeit angenähert constant ist. Ferner sieht man, dass die Dichtigkeiten auf den beiden einander gegenüberliegenden Flächen nahe gleich und entgegengesetzt sind, in der Weise, dass die Abweichung von der Gleichheit im Verhältnisse zu den ganzen Werthen nur eine Grösse von der Ordnung c ist. Man kann nämlich aus den beiden vorigen Gleichungen (wieder unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnungen) die folgende ableiten:

$$(32) \quad h_2 = -h_1 \left[1 + c \left(\mp \frac{1}{R} \mp \frac{1}{R'} \right) \right].$$

Noch grösser wird die Uebereinstimmung, wenn man die Vergleichung in etwas anderer Weise anstellt. Wir wollen auf der Oberfläche des Körpers K_1 ein Flächenelement $d\omega_1$ betrachten. Am Umfange desselben wollen wir uns unendlich viele Normalen auf der Fläche errichtet denken, die auf der Oberfläche des Körpers K_2 ein Element abgrenzen, welches wir als das entsprechende ansehen und mit $d\omega_2$ bezeichnen wollen. Die auf diesen beiden Elementen befindlichen Electricitätsmengen sind $h_1 d\omega_1$ und $h_2 d\omega_2$. Nun ergibt sich aber aus einfachen geometrischen Betrachtungen, dass die beiden Flächenelemente, unter Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnungen, in folgender Beziehung zu einander stehen:

$$(33) \quad d\omega_2 = d\omega_1 \left[1 + c \left(\pm \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'} \right) \right].$$

Wenn man nun die Gleichungen (32) und (33) mit einander multiplicirt und dabei das mit dem Factor c^2 behaftete Glied fortlässt, so kommt:

$$(34) \quad h_2 d\omega_2 = -h_1 d\omega_1$$

d. h. die Electricitätsmengen, welche sich auf zwei entsprechenden Flächenelementen befinden, sind, abgesehen vom Vorzeichen, ein-

ander so nahe gleich, dass die Abweichung im Verhältnisse zum ganzen Werthe nur eine Grösse von der Ordnung c^2 ist.

Dasselbe, was hier von zwei entsprechenden Flächenelementen gesagt ist, muss natürlich auch von endlichen Flächenstücken gelten, welche so begrenzt sind, dass die an der einen Grenzlinie auf der Fläche errichteten Normalen sämmtlich die andere Grenzlinie treffen. Auch auf diesen endlichen Flächenstücken müssen die Electricitätsmengen einander so nahe gleich sein, dass die Abweichung im Verhältnisse zur ganzen Menge nur von zweiter Ordnung in Bezug auf c ist.

§. 13. Die in den beiden vorigen Paragraphen entwickelten Gleichungen sind es, welche Green abgeleitet und auf die Leidener Flaschen angewandt hat, indem die beiden Belegungen einer Flasche die beiden in Betracht kommenden Körper sind, welche sich gegenseitig ausgedehnte, angenähert parallele und in geringen Entfernungen von einander befindliche Flächen zuehren. Bei näherer Betrachtung findet man aber, dass diese Gleichungen noch nicht alles enthalten, was man bei der Leidener Flasche und in entsprechender Weise bei der Franklin'schen Tafel und dem Condensator zu berücksichtigen hat.

Wir wollen im Folgenden der Kürze wegen immer von der *Leidener Flasche* sprechen, weil das, was von dieser gilt, auch auf die Franklin'sche Tafel und den Condensator Anwendung findet, und sogar, wenn man bei den letzteren die beiden Metallplatten als eben, parallel, gleich und einander genau senkrecht gegenüberstehend voraussetzt, noch einfacher wird.

Es handelt sich bei der mathematischen Betrachtung dieser Apparate vorzugsweise darum, wenn die Potentialniveaux der beiden Belegungen (d. h. die auf den Belegungen stattfindenden Werthe der Potentialfunction) gegeben sind, dann die auf ihnen befindlichen Electricitätsmengen zu bestimmen, oder, allgemeiner ausgedrückt, die Gleichungen, welche zwischen den beiden Potentialniveaux und den beiden Electricitätsmengen stattfinden, aufzustellen.

Die Green'schen Gleichungen (30) und (31) geben uns die electricischen Dichtigkeiten h_1 und h_2 auf den beiden einander zugewandten Flächen der Belegungen, und wenn man unter Anwendung dieser Werthe die Producte $h_1 d\omega_1$ und $h_2 d\omega_2$ bildet, worin $d\omega_1$ und $d\omega_2$ Elemente der beiden Flächen bedeuten, und dann die Differentialausdrücke über endliche Flächenstücke integrirt,

so erhält man die auf diesen Flächenstücken befindlichen Electricitätsmengen. Nun ist aber zu bemerken, dass die Gleichungen (30) und (31) doch nicht ganz allgemein gültig sind. Es ist schon oben gesagt, dass diese Gleichungen, weil in ihnen Glieder höherer Ordnungen in Bezug auf c vernachlässigt wurden, nur dann anwendbar sind, wenn der Abstand der Oberflächen an der betrachteten Stelle gegen die Dimensionen der Körper klein ist. Im vorliegenden Falle kommt aber noch ein anderer Umstand in Betracht. Die Belegungen einer Leidener Flasche sind dünne Metallblätter, die von scharfen Rändern begrenzt sind. An einem solchen Rande tritt nun in Bezug auf die Electricität ein eigenthümliches Verhalten ein, indem sich bei gleichem Werthe der Potentialfunction am Rande die Electricität viel stärker anhäuft, als an den vom Rande entfernten Flächentheilen. Man darf daher die Gleichungen nur auf die Partien der einander zugewandten Flächen der Belegungen anwenden, welche von den Rändern der Belegungen so weit entfernt sind, dass man die Entfernung vom Rande gegen den Abstand der Belegungen von einander, oder, wie wir bei Leidener Flaschen etwas kürzer sagen können, gegen die *Glasdicke* als gross betrachten kann. Auf diesen Partien ist, sofern die Glasdicke als constant vorausgesetzt wird, auch die electricische Dichtigkeit als sehr nahe constant zu betrachten. In der Nähe der Ränder aber hat die electricische Dichtigkeit andere, und zwar grössere Werthe.

Man sieht hieraus, dass die Integrale, welche man erhält, wenn man für h_1 und h_2 einfach die Werthe (30) und (31) anwendet, und damit die Integrationen über die ganzen Flächen der Belegungen ausführt, mit einer Ungenauigkeit behaftet sein müssen, deren Grösse von der Grösse, Gestalt und Lage der Ränder abhängt. Ausserdem ist noch zu bemerken, dass man bei den Integrationen über die Flächen der Belegungen stillschweigend voraussetzen pflegt, dass beide Belegungen genau gleich weit reichen, so dass ihre Ränder sich senkrecht gegenüberstehen. In der Wirklichkeit aber ist dieses nicht immer genau erfüllt, und es kann auch dieser Umstand einen, wenn auch in der Regel nur geringen Einfluss auf das Resultat haben.

Eine andere wesentliche Vernachlässigung besteht darin, dass Green nur diejenigen Electricitätsmengen betrachtet, welche sich auf den einander zugewandten Flächen der beiden Belegungen befinden, auf die Electricitätsmengen dagegen, welche sich auf den von einander abgewandten Flächen befinden, keine Rücksicht

nimmt. Diese letzteren Electricitätsmengen sind zwar bei der gewöhnlichen Art der Ladung viel kleiner, als die ersteren, indessen sind sie doch bei manchen Betrachtungen von Bedeutung, weil vorzugsweise sie es sind, welche die Verschiedenheit der auf den beiden Belegungen befindlichen Electricitätsmengen verursachen.

Man muss demnach zu den aus den Green'schen Gleichungen sich ergebenden Grössen noch ergänzende, auf die erwähnten Umstände bezügliche Grössen hinzufügen, wenn man die auf den Belegungen befindlichen Electricitätsmengen genau darstellen will.

In meiner schon oben citirten Abhandlung „über die Anordnung der Electricität auf einer einzelnen sehr dünnen Platte und auf den beiden Belegungen einer Franklin'schen Tafel“¹⁾ habe ich versucht für eine kreisförmige Franklin'sche Tafel nicht nur die Grösse der auf den beiden Belegungen befindlichen Electricitätsmengen, sondern auch die Anordnung derselben, nämlich die Art, wie die Dichtigkeit nach dem Rande hin zunimmt, möglichst genau zu bestimmen. Auf diese speciellen Untersuchungen will ich hier jedoch nicht eingehen, sondern die Sache von einem allgemeineren Gesichtspuncte aus betrachten, wobei sich, wenn auch nicht die bestimmten Werthe der einzelnen Ergänzungsgrössen, so doch gewisse unter ihnen stattfindende Beziehungen ergeben werden, welche zur Vereinfachung der Formeln beitragen.

§. 14. Bei den Betrachtungen, um die es sich handelt, kommt ein Satz zur Anwendung, den ich vor einiger Zeit, als ich damit beschäftigt war, den ersten mathematischen Entwurf dieser Einleitung zu machen, aus einem bekannten geometrischen Satze abgeleitet hatte, der aber, wie ich seitdem aus einer neuerlichst erschienenen Schrift von Betti²⁾ ersehen habe, schon vorher von Riemann ausgesprochen sein muss. Wo Riemann den Satz ausgesprochen hat, sagt Betti nicht, und ich habe ihn in Riemann's Schriften nicht finden können. Der Satz lautet folgendermaassen:

Es seien zwei leitende Körper A und B gegeben, welche isolirt oder mit der Erde leitend verbunden werden können, und in deren Nähe sich noch beliebige andere mit der Erde in leitender Verbin-

¹⁾ Poggendorff's Annalen Bd. LXXXVI, S. 161.

²⁾ Teorica delle forze che agiscono secondo la legge di Newton, Pisa 1865, p. 88.

ung stehende leitende Körper befinden dürfen. Es möge nun, während B mit der Erde verbunden und A isolirt ist, der letztere Körper bis zu irgend einem Potentialniveau K mit Electricität geladen werden. Die unter diesen Umständen auf B durch Influenz angesammelte Electricitätsmenge heisse Q_b . Darauf werde umgekehrt A mit der Erde verbunden, B dagegen isolirt und bis zu demselben Potentialniveau K mit Electricität geladen. Die unter diesen Umständen auf A durch Influenz angesammelte Electricitätsmenge heisse Q_a . Dann muss sein: $Q_a = Q_b$.

Den Beweis, welchen ich von diesem Satze geführt hatte, und welcher, wie ich nicht zweifele, im Wesentlichen dieselben Betrachtungen wiedergeben wird, durch die Riemann zu dem Satze gelangt ist, sowie er auch mit den in anderer Form von Betti ausgeführten Entwicklungen übereinstimmt, will ich, um den Gang der hier beabsichtigten Untersuchung nicht zu sehr zu unterbrechen, erst am Ende dieser Einleitung in §. 20 mittheilen.

Diesen Satz wollen wir nun zunächst allgemein auf zwei beliebig gestaltete Körper anwenden, um die Gleichungen, welche zwischen ihren Potentialniveaux und den auf ihnen befindlichen Electricitätsmengen gelten müssen, aufzustellen. Den so gewonnenen Gleichungen können wir dann nachträglich die specielleren Formen geben, welche sie für die beiden Belegungen einer Leidener Flasche anzunehmen haben.

§. 15. Von den beiden leitenden Körpern A und B (in deren Nähe sich, wie oben gesagt wurde, noch beliebige andere mit der Erde leitend verbundene Körper befinden dürfen) möge A mit der Erde in leitende Verbindung gesetzt und B isolirt werden, und unter diesen Umständen lade man B bis zum Potentialniveau K mit Electricität. Auf dem Körper A , dessen Potentialniveau wegen seiner Verbindung mit der Erde Null bleiben muss, wird dann durch Influenz eine gewisse Electricitätsmenge angesammelt, welche jedenfalls dem Potentialniveau K proportional ist, und welche wir daher jetzt mit aK bezeichnen wollen. Die gleichzeitig auf B befindliche Electricitätsmenge, welche auch dem Potentialniveau K proportional und von entgegengesetztem Vorzeichen sein muss, wollen wir durch $-bK$ darstellen. Die in diesen beiden Ausdrücken vorkommenden Factoren a und b sind zwei positive Constante, welche von der Grösse und Gestalt der Körper A und B und von ihrer Lage zu einander und zu den übrigen im Bereiche

der Influenz befindlichen (mit der Erde verbundenen) leitenden Körpern abhängen.

Nachdem diese Ladung geschehen ist, denke man sich die leitende Verbindung zwischen dem Körper A und der Erde unterbrochen, so dass nun beide Körper A und B isolirt sind. Unter diesen Umständen theile man beiden Körpern soviel gleichartige Electricität mit, dass sich auf beiden das Potentialniveau um den Betrag K' ändere. Die dazu nöthigen Electricitätsmengen sind dieselben, wie die, welche man anwenden müsste, wenn die beiden isolirten Körper anfangs unelectrisch wären, und man sie dann auf das gleiche Potentialniveau K' bringen wollte. Da diese Electricitätsmengen dem Potentialniveau K' proportional und von entgegengesetztem Vorzeichen, als dieses, sein müssen, so wollen wir sie mit $-\alpha K'$ und $-\beta K'$ bezeichnen, worin α und β wieder zwei positive von der Grösse, Gestalt und Lage der Körper abhängige Constante sind.

Die durch diese beiden auf einander folgenden Operationen entstandenen Zustände der beiden Körper lassen sich folgendermaassen ausdrücken:

$$\begin{array}{l} \text{Körper } A \left\{ \begin{array}{l} \text{Potentialniveau: } K' \\ \text{Electricitätsmenge: } \alpha K' - \alpha K' \end{array} \right. \\ \text{Körper } B \left\{ \begin{array}{l} \text{Potentialniveau: } K + K' \\ \text{Electricitätsmenge: } -\beta K' - \beta K' \end{array} \right. \end{array}$$

Nehmen wir nun als speciellen Fall an, es sei:

$$K + K' = 0$$

und somit:

$$K' = -K$$

so sind die Zustände, welche die Körper nach den beiden Operationen haben, dieselben, wie die, welche sie angenommen haben würden, wenn einfach der Körper B mit der Erde in leitende Verbindung gesetzt und dadurch auf dem Potentialniveau Null erhalten wäre, während man den Körper A isolirt und bis zum Potentialniveau $-K$ mit Electricität geladen hätte. Die unter diesen Umständen auf B durch Influenz angesammelte Electricitätsmenge muss dem obigen Satze nach der mit αK bezeichneten Electricitätsmenge, welche der Körper A aufnimmt, wenn er mit der Erde verbunden ist, während B bis zum Potentialniveau K geladen wird, gleich und entgegengesetzt sein. Wir können also, wenn wir in

dem Ausdrücke der auf B befindlichen Electricitätsmenge die Grösse K' durch $-K$ ersetzen, folgende Gleichung bilden:

$$-bK + \beta K = -aK,$$

woraus folgt:

$$(35) \quad b = a + \beta.$$

Hierdurch ist eine der vier oben eingeführten Constanten bestimmt, und wir können nun wieder zu dem allgemeineren Falle, wo K' nicht gleich $-K$ zu sein braucht, zurückkehren, und in den Ausdrücken, welche die Zustände der beiden Körper darstellen, für b den gefundenen Werth einsetzen. Dadurch erhalten wir:

$$\begin{array}{l} \text{Körper } A \left\{ \begin{array}{l} \text{Potentialniveau: } K' \\ \text{Electricitätsmenge: } aK - \alpha K' \end{array} \right. \\ \text{Körper } B \left\{ \begin{array}{l} \text{Potentialniveau: } K + K' \\ \text{Electricitätsmenge: } -aK - \beta(K + K'). \end{array} \right. \end{array}$$

Das in diesen Ausdrücken enthaltene Ergebniss der vorstehenden Betrachtung wollen wir nun noch in etwas bequemere Form bringen. Anstatt die auf die beiden einzelnen Operationen bezüglichen Potentialniveaux in den Formeln zu behalten, wollen wir die schliesslich stattfindenden Potentialniveaux der beiden Körper durch einfache Buchstaben darstellen. Das schliessliche Potentialniveau des Körpers A möge mit F , und dasjenige des Körpers B mit G bezeichnet werden. Dann haben wir zu setzen:

$$\begin{aligned} K' &= F \\ K + K' &= G \end{aligned}$$

und somit:

$$K = G - F.$$

Ferner wollen wir die schliesslich auf den beiden Körpern befindlichen Electricitätsmengen mit M und N bezeichnen. Dann können wir dem Vorigen nach folgende zwei Gleichungen bilden, welche für jede zwei unter gegenseitiger Influenz stehende leitende Körper gelten, wenn alle anderen im Bereiche der Influenz befindlichen leitenden Körper mit der Erde in leitender Verbindung stehen:

$$(36) \quad \begin{cases} M = a(G - F) - \alpha F \\ N = a(F - G) - \beta G. \end{cases}$$

§. 16. Wenn wir diese Gleichungen auf die beiden Belegungen einer Leidener Flasche anwenden, so können wir die Grössen a , α und β näher bestimmen. Wir wollen dabei die innere Bel-

gung der Flasche als den Körper A und die äussere Belegung als den Körper B betrachten.

Zunächst möge angenommen werden, dass die äussere Belegung bis zum Potentialniveau G geladen sei, während die innere Belegung mit der Erde in Verbindung stehe. Die unter diesen Umständen auf der inneren Belegung befindliche Electricitätsmenge kann man durch die erste der Gleichungen (36) ausdrücken, wenn man darin $F = 0$ setzt, also:

$$(37) \quad M = a G.$$

Ausserdem kann man in diesem Falle die Electricitätsmenge M auch durch directe Betrachtungen bis auf einen gewissen Grad der Genauigkeit bestimmen.

Da sich nämlich auf der inneren Belegung, welche mit der Erde leitend verbunden ist, nur so viel Electricität befindet, wie durch die Anziehung derjenigen Electricität, mit welcher die äussere Belegung geladen ist, festgehalten wird, so kann man schliessen, dass die auf der inneren Belegung befindliche Electricität ganz auf der der äusseren Belegung zugewandten Fläche der inneren Belegung gelagert ist. Zur Bestimmung der Dichtigkeit der Electricität auf dieser Fläche kann man die Gleichung (30) anwenden, wenn man darin $V_2 = G$ und $V_1 = 0$ setzt. Zugleich wollen wir dabei statt h_1 einfach h schreiben. Dann lautet die Gleichung:

$$h = \frac{G}{4\pi c} \left[1 + \frac{c}{2} \left(\pm \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'} \right) \right].$$

Es sei nun $d\omega$ ein Element der nach Aussen gewandten Fläche der inneren Belegung oder, wie man kürzer zu sagen pflegt, ein Flächenelement der inneren Belegung, indem man die nach Aussen gewandte Fläche und die nach Innen gewandte Fläche einer und derselben Belegung als gleich gross betrachtet. Mit diesem Flächenelemente multiplicire man die vorige Gleichung an beiden Seiten und integrirte die dadurch entstehenden Differentialausdrücke über die ganze Fläche der inneren Belegung, wodurch folgende Gleichung entsteht:

$$(38) \quad \int h d\omega = \frac{G}{4\pi} \left[\int \frac{d\omega}{c} + \frac{1}{2} \int \left(\pm \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'} \right) d\omega \right].$$

Von den an der rechten Seite dieser Gleichung in der eckigen Klammer stehenden Integralen kann man das erste für den

Fall, dass die Glasdicke c constant ist, sofort ausführen. Sei nämlich mit s die Fläche der inneren Belegung bezeichnet, so ist:

$$(39) \quad \int \frac{d\omega}{c} = \frac{s}{c}.$$

Sollte die Glasdicke c nicht constant sein, so wollen wir einen mittleren Werth c_m einführen, welcher durch folgende Gleichung bestimmt sein soll:

$$(40) \quad \int \frac{d\omega}{c} = \frac{s}{c_m}.$$

Durch Einsetzung dieses Bruches für das betreffende Integral geht die Gleichung (38) über in:

$$\int h d\omega = \frac{G}{4\pi} \left[\frac{s}{c_m} + \frac{1}{2} \int \left(\pm \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'} \right) d\omega \right]$$

oder anders geschrieben:

$$(41) \quad \int h d\omega = G \frac{s}{4\pi c_m} \left[1 + \frac{c_m}{2s} \int \left(\pm \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'} \right) d\omega \right].$$

Dieses so ausgedrückte Integral $\int h d\omega$ ist nun zwar nicht vollkommen identisch mit der ganzen unter den genannten Umständen auf der inneren Belegung befindlichen Electricitätsmenge M , sondern weicht ein Wenig von derselben ab, weil in der Nähe des Randes die electricische Dichtigkeit grösser ist, als der obige Ausdruck von h angiebt. Die Abweichung kann aber nach dem, was in §. 13 gesagt ist, nur eine solche Grösse sein, die, wenn man sie als Bruchtheil des ganzen Integralwerthes ausdrückt, mit abnehmender Glasdicke in der Weise abnimmt, dass sie mit unendlich klein werdender Glasdicke (vorausgesetzt dass das Glas ohne Beeinträchtigung seines Isolationsvermögens unendlich dünn gemacht werden könnte) ebenfalls unendlich klein wird. Da nun in der eckigen Klammer der vorigen Gleichung sich schon ein Glied befindet, welches mit dem Factor c_m behaftet ist, und daher die Eigenschaft hat, mit der Glasdicke zugleich abzunehmen und unendlich klein zu werden, so können wir die vorgenannte Abweichung mit diesem Gliede zusammenfassen, und wir wollen die dadurch entstehende Grösse, welche innerhalb der Klammer zu 1 addirt werden muss, mit δ bezeichnen. Dann können wir schreiben:

$$(42) \quad M = G \frac{s}{4\pi c_m} (1 + \delta).$$

Da nun nach Gleichung (37) für M das Product aG gesetzt werden kann, so geht die vorige Gleichung über in:

$$aG = G \frac{s}{4\pi c_m} (1 + \delta)$$

und wenn wir hieraus noch die Grösse G fortheben, so erhalten wir die Gleichung:

$$(43) \quad a = \frac{s}{4\pi c_m} (1 + \delta).$$

Hierdurch ist der Coëfficient a soweit bestimmt, dass nur noch die im Verhältnisse zu 1 kleine Grösse δ unbestimmt gelassen ist.

§. 17. Wir wenden uns nun zu den beiden Coëfficienten α und β , um zu sehen, in wie weit sich diese bestimmen lassen.

Gemäss dem, was oben über diese beiden Coëfficienten gesagt ist, können wir sie für eine Leidener Flasche folgendermaassen definiren: *Wenn beide Belegungen der Flasche so geladen werden sollen, dass die Potentialfunction auf ihnen den gemeinsamen Werth -1 hat, so sind die dazu nöthigen Electricitätsmengen α und β .*

Denken wir uns, nachdem diese Ladung beider Belegungen zu einem gemeinsamen Potentialniveau stattgefunden hat, zwischen beiden Belegungen eine leitende Verbindung hergestellt, z. B. mittelst eines durch die isolirende Schicht hindurchgehenden sehr dünnen Drahtes, so wird dadurch in der Vertheilung der Electricität und im Potentialniveau keine Aenderung veranlasst werden. Denken wir uns ferner, dass die Metallplatten, welche die Belegungen bilden, einander mehr und mehr genähert werden, so dass sie endlich zur Berührung kommen, und zusammen als eine einfache Metallplatte von der Form einer der Belegungen zu betrachten sind, so wird auch dadurch das gemeinsame Potentialniveau sich nur um eine Grösse ändern können, welche im Verhältnisse zum ursprünglichen Werthe -1 von der Ordnung $\frac{c}{\sqrt{s}}$ ist, d. h. von der Ordnung des Verhältnisses, in welchem der Abstand der Platten von einander zu ihren Dimensionen steht. Sollte das Potentialniveau bei der Annäherung bis zur Berührung ungeändert gleich -1 erhalten werden, so würde dazu eine kleine Aenderung der gesammten Electricitätsmenge $\alpha + \beta$ erforderlich sein, welche Aenderung aber im Verhältnisse zum ursprünglichen Werthe eben-

falls nur von der Ordnung $\frac{c}{\sqrt{s}}$ sein würde. Da nun aber die Grösse $\alpha + \beta$ selbst schon gegen die Grösse a klein ist, indem ihr Ausdruck nicht, wie derjenige von a , den Abstand c im Nenner hat, so wollen wir eine Aenderung, die im Verhältnisse zum ganzen Werthe von $\alpha + \beta$ von der Ordnung $\frac{c}{\sqrt{s}}$ ist, vernachlässigen, und uns mit dem folgenden angenäherten Satze begnügen: *Denkt man sich, dass nur Eine der beiden Belegungen vorhanden wäre, so ist $\alpha + \beta$ angenähert gleich der Electricitätsmenge, welche man dieser einen Belegung mittheilen müsste, um sie bis zum Potentialniveau -1 zu laden.*

Hierdurch ist die Summe der beiden Coëfficienten α und β , wenn auch nicht wirklich bestimmt, so doch auf einen einfacheren Fall zurückgeführt, aus dem man selbst dann, wenn man die weitere Rechnung nicht ausführt, schon eine Vorstellung von der Art der Grösse, um die es sich handelt, gewinnen kann.

Was nun noch das Verhältniss der beiden einzelnen Coëfficienten α und β zu einander anbetrifft, so hängt dieses vorzugsweise davon ab, wie die Belegungen gekrümmt sind. Sind beide Belegungen eben, wie bei einer Franklin'schen Tafel, und nehmen wir dazu noch an, dass sie vollkommen gleich gross sind, und dass die beiden Ränder sich überall senkrecht gegenüberstehen, so sind die beiden Coëfficienten α und β unter einander gleich. Sind die Belegungen so gekrümmt, dass die eine die andere ganz umschliesst, so ist der auf die innere Belegung bezügliche Coëfficient α gleich Null, und der auf die äussere Belegung bezügliche Coëfficient β hat den ganzen Werth, welcher vorher für die Summe beider bestimmt wurde. Wenn endlich, wie es bei gewöhnlichen Leidener Flaschen der Fall ist, eine Belegung die andere zwar theilweise, aber nicht vollständig umschliesst, so ist aus der Vergleichung mit den beiden vorigen Fällen leicht ersichtlich, dass der auf die innere Belegung bezügliche Coëfficient α kleiner sein muss, als der auf die äussere Belegung bezügliche Coëfficient β .

§. 18. Wir kehren nun zu den Gleichungen (36) zurück. Für den Coëfficienten a setzen wir den in (43) gegebenen Ausdruck, worin wir aber statt c_m einfach c schreiben wollen, indem wir im Folgenden unter c die durch Gleichung (40) bestimmte mittlere Glasdicke verstehen. Die beiden anderen Coëfficienten α und

β behalten wir unverändert bei. Dann lauten die für eine geladene Leidener Flasche geltenden Gleichungen:

$$(44) \quad \begin{cases} M = \frac{s}{4\pi c} (1 + \delta) (G - F) - \alpha F \\ N = \frac{s}{4\pi c} (1 + \delta) (F - G) - \beta G. \end{cases}$$

Zur Abkürzung wollen wir noch setzen:

$$(45) \quad \kappa = \frac{4\pi c}{1 + \delta},$$

woraus sich ergibt, dass die neu eingeführte Grösse κ vorzugsweise von der Glasdicke abhängt, und angenähert gleich $4\pi c$ ist. Dadurch nehmen die Gleichungen folgende etwas einfachere Gestalt an:

$$(46) \quad \begin{cases} M = \frac{s}{\kappa} (G - F) - \alpha F \\ N = \frac{s}{\kappa} (F - G) - \beta G. \end{cases}$$

Bei der Anwendung der Leidener Flaschen ist der gewöhnlichste Fall der, wo die äussere Belegung mit der Erde in leitender Verbindung steht. In diesem Falle ist $G = 0$ zu setzen, und die Gleichungen gehen dadurch über in:

$$(47) \quad \begin{cases} M = - \left(\frac{s}{\kappa} + \alpha \right) F \\ N = \frac{s}{\kappa} F. \end{cases}$$

Da es in dem zuletzt genannten Falle bequem ist, wenn man die auf der inneren Belegung befindliche Electricitätsmenge M mit dem auf derselben Belegung stattfindenden Werthe F der Potentialfunction in möglichst einfacher Weise vergleichen kann, so wollen wir neben dem griechischen Buchstaben κ noch den lateinischen Buchstaben k einführen, dessen Bedeutung durch folgende Gleichung bestimmt wird:

$$(48) \quad k = \frac{4\pi c}{1 + \delta + \alpha \frac{4\pi c}{s}} = \frac{\kappa}{1 + \alpha \frac{\kappa}{s}},$$

woraus hervorgeht, dass k , ebenso wie κ , nur wenig verschieden von $4\pi c$ ist. Gemäss dieser Gleichung kann man setzen:

$$\frac{s}{x} = \frac{s}{k} - \alpha,$$

und dadurch gehen die allgemeinen Gleichungen (46) über in:

$$(49) \quad \begin{cases} M = \frac{s}{k} (G - F) - \alpha G \\ N = \left(\frac{s}{k} - \alpha\right) (F - G) - \beta G, \end{cases}$$

und die speciellen Gleichungen (47) gehen über in:

$$(50) \quad \begin{cases} M = -\frac{s}{k} F \\ N = \left(\frac{s}{k} - \alpha\right) F. \end{cases}$$

Mit Hülfe der unter (46) und in veränderter Form unter (49) angeführten Gleichungen kann man, wenn von den vier Grössen M , N , F und G irgend zwei gegeben sind, die beiden anderen bestimmen. Ebenso kann man in dem speciellen Falle, wo die äussere Belegung mit der Erde in leitender Verbindung steht, mit Hülfe der unter (47) und in veränderter Form unter (50) angeführten Gleichungen aus jeder der drei Grössen M , N und F die beiden anderen berechnen.

§. 19. In allen vorstehenden Betrachtungen ist stillschweigend vorausgesetzt, dass die zwischen den Belegungen befindliche Glasschicht nur als ein Isolator, und zwar als ein vollkommener Isolator wirke. Dasselbe ist auch in der nachstehenden Abhandlung vorausgesetzt.

Nun gehen aber wahrscheinlich bei der Ladung einer Leidener Flasche auch im Inneren des Glases gewisse Veränderungen in Bezug auf den electricischen Zustand vor sich, welche wiederum eine Rückwirkung auf die Belegungen üben. In wie weit dadurch die Resultate, welche man ohne Berücksichtigung dieses Umstandes gefunden hat, modificirt werden können, soll weiter unten in einem der nachstehenden Abhandlung beigefügten Zusätze besprochen werden. Man wird dort sehen, dass diese im Glase stattfindenden Veränderungen recht gut noch nachträglich in Rechnung gebracht werden können, so dass die Gleichungen, welche ohne Berücksichtigung dieses Umstandes abgeleitet sind, trotz dieser Vernachlässigung doch ihren vollen Werth behalten.

§. 20. Zum Schlusse dieser Einleitung will ich noch, wie es in §. 14 angekündigt wurde, den Beweis des dort angeführten Satzes mittheilen. Der Satz lautet: *Es seien zwei leitende Körper A und B gegeben, welche isolirt oder mit der Erde leitend verbunden werden können, und in deren Nähe sich noch beliebige andere mit der Erde in leitender Verbindung stehende leitende Körper befinden dürfen. Es möge nun, während B mit der Erde verbunden und A isolirt ist, der letztere Körper bis zu irgend einem Potentialniveau K mit Electricität geladen werden. Die unter diesen Umständen auf B durch Influenz angesammelte Electricitätsmenge heisse Q_b . Darauf werde umgekehrt A mit der Erde verbunden, B dagegen isolirt und bis zu demselben Potentialniveau K mit Electricität geladen. Die unter diesen Umständen auf A durch Influenz angesammelte Electricitätsmenge heisse Q_a . Dann muss sein: $Q_a = Q_b$.*

Der Beweis dieses Satzes stützt sich auf eine aus den Green'schen Untersuchungen sehr bekannte Gleichung, deren Richtigkeit ich hier nicht zu beweisen brauche, sondern die ich nur mit den zum Verständnisse nöthigen Erläuterungen anführen will. Die Gleichung ist folgende:

$$(51) \int U \cdot \Delta V d\tau + \int U \frac{dV}{dn} d\omega = \int V \cdot \Delta U d\tau + \int V \frac{dU}{dn} d\omega.$$

Hierin bedeuten U und V zwei Functionen der Raumcoordinaten, und zwar wollen wir, weil unser gegenwärtiger Zweck dadurch nicht beeinträchtigt wird, voraussetzen, dass innerhalb eines zur Betrachtung gegebenen geschlossenen Raumes weder die Functionen selbst, noch ihre ersten und zweiten Differentialcoëfficienten irgendwo unendlich gross werden. ΔU und ΔV sind abgekürzte Zeichen für Differentialausdrücke von der in §. 6 besprochenen Form, nämlich:

$$\Delta U = \frac{d^2 U}{dx^2} + \frac{d^2 U}{dy^2} + \frac{d^2 U}{dz^2}$$

$$\Delta V = \frac{d^2 V}{dx^2} + \frac{d^2 V}{dy^2} + \frac{d^2 V}{dz^2}.$$

Unter $d\tau$ ist ein Raumelement verstanden, und die beiden Integrale, welche $d\tau$ enthalten, erstrecken sich über den ganzen zur Betrachtung gegebenen Raum. Unter $d\omega$ dagegen ist ein Element der Oberfläche dieses Raumes verstanden, und n bedeutet die auf diesem Flächenelemente errichtete Normale. Dabei soll

die Normale nach der Innenseite der Oberfläche positiv gerechnet werden, und unter $\frac{dU}{dn}$ und $\frac{dV}{dn}$ sollen diejenigen Werthe der nach der Normale genommenen Differentialcoëfficienten von U und V verstanden werden, welche diese Differentialcoëfficienten an der Innenseite dicht an der Oberfläche haben. Die Integrale, welche $d\omega$ enthalten, erstrecken sich über die ganze Oberfläche des gegebenen Raumes.

Diese Gleichung wollen wir nun in folgender Weise anwenden. Zu den im obigen Satze genannten leitenden Körpern A und B und den anderen möglicher Weise in ihrer Nähe noch vorhandenen (mit der Erde leitend verbundenen) leitenden Körpern denken wir uns noch um irgend einen in ihrer Nähe liegenden Punkt mit einem *sehr grossen* Radius R eine Kugelfläche geschlagen, und sehen nun den zwischen dieser Kugelfläche und jenen leitenden Körpern eingeschlossenen Raum als den zur Betrachtung gegebenen Raum an, so dass die Oberflächen der leitenden Körper und die Kugelfläche zusammen die Oberfläche unseres Raumes bilden.

Unter U verstehen wir die Potentialfunction, welche man erhält, wenn der Körper A bis zum Potentialniveau K mit Electricität geladen wird, während alle anderen leitenden Körper mit der Erde in leitender Verbindung stehen, und unter V verstehen wir die Potentialfunction, welche man erhält, wenn der Körper B bis zum Potentialniveau K mit Electricität geladen wird, während alle anderen leitenden Körper mit der Erde in leitender Verbindung stehen.

Bei diesen Bedeutungen der Functionen U und V kann man in Folge dessen, was in §. 6 gesagt ist, sofort schliessen, dass in dem von uns betrachteten Raume überall sein muss:

$$\Delta U = 0 \text{ und } \Delta V = 0,$$

weil bei beiden Arten der Ladung der betrachtete Raum frei von Electricität bleibt. Die Integrale, welche ΔU und ΔV enthalten, fallen also aus der Gleichung (51) fort, und diese reducirt sich auf:

$$(52) \quad \int U \frac{dV}{dn} d\omega = \int V \frac{dU}{dn} d\omega.$$

Die beiden hierin vorkommenden Integrale müssen über die ganze Oberfläche des betrachteten Raumes ausgeführt werden, also

über die grosse Kugelfläche und über die Oberflächen der gegebenen leitenden Körper.

Wir wollen nun zuerst den Theil der beiden Integrale betrachten, welcher sich auf die grosse Kugelfläche bezieht.

Die gesammte Electricitätsmenge, welche sich bei der ersten Art der Ladung auf allen vorhandenen leitenden Körpern zusammen befindet, werde mit M , und die Electricitätsmenge, welche sich bei der zweiten Art der Ladung auf allen leitenden Körpern befindet, mit N bezeichnet. Betrachten wir nun irgend einen Punct p , welcher von dem Mittelpuncte der Kugel und somit auch von den leitenden Körpern *sehr weit entfernt* ist, und bezeichnen seine Entfernung vom Mittelpuncte mit r , so gelten in diesem Puncte angenähert (und zwar um so genauer, je grösser r ist) die Gleichungen:

$$U = -\frac{M}{r}; \quad V = -\frac{N}{r}$$

und daher:

$$\frac{dU}{dr} = \frac{M}{r^2}; \quad \frac{dV}{dr} = \frac{N}{r^2}.$$

Denken wir uns nun, dass der Punct p auf unserer grossen Kugelfläche liege, so haben wir daselbst $r = R$ zu setzen. Ferner ist in Bezug auf die Differentialcoefficienten $\frac{dU}{dr}$ und $\frac{dV}{dr}$ zu bemerken, dass die Gerade, auf welcher die Länge r gemessen wird, die Richtung eines Radius hat und somit auf der Kugelfläche normal ist. Da aber die in Gleichung (52) in den Differentialcoefficienten vorkommende Normale n von der Fläche aus nach Innen positiv gerechnet werden soll, also nach der Seite, nach welcher r abnimmt, so haben wir $dn = -dr$ zu setzen, woraus folgt, dass die nach n genommenen Differentialcoefficienten den nach r genommenen gleich und entgegengesetzt sind. Wir haben also für einen auf der Kugelfläche liegenden Punct zu setzen:

$$U = -\frac{M}{R}; \quad V = -\frac{N}{R}$$

$$\frac{dU}{dn} = -\frac{M}{R^2}; \quad \frac{dV}{dn} = -\frac{N}{R^2}.$$

Zugleich wollen wir noch, um den Theil des Integrales, welcher sich auf die Kugelfläche bezieht, von dem ganzen Integrale zu

unterscheiden, statt $d\omega$ schreiben $d\omega_s$, indem wir unter $d\omega$, ein Element der Kugelfläche verstehen. Dann erhalten wir:

$$\int U \frac{dV}{dn} d\omega_s = \frac{MN}{R^3} \int d\omega_s = 4\pi \frac{MN}{R}$$

$$\int V \frac{dU}{dn} d\omega_s = \frac{NM}{R^3} \int d\omega_s = 4\pi \frac{NM}{R}.$$

Diese Ausdrücke, welche um so genauer richtig sind, je grösser der Radius R angenommen wird, werden erstens beide für sehr grosse Werthe von R sehr klein, und ausserdem sind sie unter einander gleich, so dass sie sich bei Einsetzung in die Gleichung (52) gegenseitig aufheben. Da wir nun den Radius R beliebig gross und daher auch unendlich gross annehmen können, so fallen diese Theile der beiden Integrale aus der Gleichung fort.

Es bleiben also nur die Theile der Integrale zu betrachten, welche sich auf die Oberflächen der gegebenen leitenden Körper beziehen.

Betrachten wir zuerst das an der linken Seite stehende Integral

$$\int U \frac{dV}{dn} d\omega_s,$$

so ist zu bedenken, dass U die Potentialfunction für den Fall ist, wo der Körper A bis zum Potentialniveau K geladen ist, während alle anderen leitenden Körper mit der Erde in Verbindung stehen. U ist also an der Oberfläche des Körpers A constant gleich K und an den Oberflächen aller anderen Körper gleich Null. Wir brauchen also die Integration nur für die Oberfläche des Körpers A auszuführen. Dieses wollen wir dadurch andeuten, dass wir das allgemeine Zeichen $d\omega$ durch das specielle Zeichen $d\omega_a$ ersetzen, worunter ein Element der Oberfläche des Körpers A verstanden werden soll. Setzen wir dabei zugleich $U = K$ und nehmen K , weil es constant ist, aus dem Integralzeichen heraus, so reducirt sich das an der linken Seite stehende Integral auf:

$$K \int \frac{dV}{dn} d\omega_a.$$

Ebenso reducirt sich das an der rechten Seite stehende Integral aus ganz entsprechenden Gründen auf:

$$K \int \frac{dU}{dn} d\omega_b,$$

worin $d\omega_b$ ein Element der Oberfläche des Körpers B bedeutet. Die Gleichung (52) geht somit, indem sich noch der an beiden Seiten vorkommende Factor K aufhebt, über in:

$$(53) \quad \int \frac{dV}{dn} d\omega_a = \int \frac{dU}{dn} d\omega_b.$$

Nun ist in §. 8 gesagt, dass für einen mit Electricität geladenen leitenden Körper folgende dort unter (11) gegebene Gleichung gilt:

$$\left(\frac{dV}{dn}\right)_{+0} = 4\pi h.$$

Hierin bedeutet h die electricische Dichtigkeit an irgend einer Stelle der Oberfläche des Körpers. V ist die Potentialfunction und n die an der betreffenden Stelle der Oberfläche errichtete nach Aussen hin positiv gerechnete Normale, und der an den Differentialcoefficienten gesetzte Index $+0$ soll andeuten, dass es sich um denjenigen Werth handelt, welchen der Differentialcoefficient an der positiven (also äusseren) Seite der Oberfläche in ihrer unmittelbaren Nähe hat.

Von den beiden in der Gleichung (53) vorkommenden Differentialcoefficienten $\frac{dU}{dn}$ und $\frac{dV}{dn}$ ist jeder für eine der beiden Ladungsarten der auf die Normalrichtung bezügliche Differentialcoefficient der Potentialfunction, und die Seite der Oberfläche, auf welche sich dieser Differentialcoefficient bezieht (nämlich die Innenseite des zwischen den leitenden Körpern und der Kugeloberfläche liegenden Raumes), ist für den leitenden Körper die Aussen-seite. Man ersieht daraus, dass die in der Gleichung (53) vorkommenden Differentialcoefficienten $\frac{dU}{dn}$ und $\frac{dV}{dn}$ für die beiden angenommenen Ladungsarten dieselbe Bedeutung haben, wie $\left(\frac{dV}{dn}\right)_{+0}$ in der vorstehenden Gleichung. Bezeichnen wir also die electricische Dichtigkeit, welche bei der ersten Ladungsart (A geladen während B mit der Erde verbunden ist) an einer Stelle der Oberfläche des Körpers B stattfindet, mit h_b , und die Dichtigkeit, welche bei der zweiten Ladungsart (B geladen während A mit der Erde verbunden ist) an einer Stelle der Oberfläche des Körpers A stattfindet, mit h_a , so haben wir zu setzen:

$$\frac{dU}{dn} = 4\pi h_b; \quad \frac{dV}{dn} = 4\pi h_a.$$

Wenn man diese Ausdrücke in die Gleichung (53) einführt, und dann noch den an beiden Seiten vorkommenden Factor 4π forthebt, so kommt:

$$(54) \quad \int h_a d\omega_a = \int h_b d\omega_b.$$

Von den beiden in dieser Gleichung vorkommenden Integralen ist nun offenbar das erste der Ausdruck der Electricitätsmenge, welche sich bei der zweiten Ladungsart auf dem Körper A befindet, und das zweite der Ausdruck der Electricitätsmenge, welche sich bei der ersten Ladungsart auf dem Körper B befindet, für welche Electricitätsmengen wir die Zeichen Q_a und Q_b eingeführt haben, und somit erhalten wir die zu beweisende Gleichung:

$$(55) \quad Q_a = Q_b.$$

ABHANDLUNG X.

Ueber das mechanische Aequivalent einer electricen Entladung und die dabei stattfindende Erwärmung des Leitungsdrahtes.

Vorgetragen in der Berliner Acad. Mai 1852, abgedruckt in Poggendorff's Annalen Juliheft 1852, Bd. LXXXVI, S. 337, und in Scientific Memoirs, Natural Philosophy, edited by John Tyndall and William Francis, p. 1.

In ähnlicher Weise, wie durch Anwendung von Wärme mechanische Arbeit vollbracht werden kann, lassen sich bekanntlich auch durch electriche Ströme theils mancherlei mechanische Wirkungen, theils Wärme hervorrufen. Alle diese Erscheinungen bieten schon an sich ein grosses Interesse dar, welches durch die practischen Anwendungen, die man von ihnen gemacht hat, oder möglicher Weise machen kann, noch bedeutend erhöht wird; dazu kommt aber noch, dass gerade diese Wirkungen einer streng mathematischen Behandlung fähig sind, und daher zu einer Untersuchung ihres inneren Zusammenhanges unter sich und mit der wirkenden Ursache besonders geeignet erscheinen.

Auch sind sie in der That schon mehrfach zum Gegenstande solcher Untersuchungen gemacht. Dabei hat man gewöhnlich die *galvanische* Electricität und den *Electromagnetismus*, welche zu jenen Wirkungen am häufigsten und im grössten Maasse angewandt werden, auch am speciellsten ins Auge gefasst. Es scheint mir indessen zweckmässiger zu sein, dergleichen Untersuchungen mit der *Maschinenelectricität* zu beginnen, denn, wenn

diese auch für die *mathematische Behandlung* mehr Schwierigkeiten darbietet, so ist sie doch dem *Principe* nach einfacher, da man es bei ihr nur mit Electricität, ohne Nebenwirkungen von chemischer Action und Magnetismus, zu thun hat.

Ich habe im Nachfolgenden versucht, *die durch eine electrische Entladung hervorgebrachten Wirkungen auf ein bestimmtes durch die Grundsätze der Mechanik gebotenes Maass zu bringen*, und habe das so gefundene Resultat für einige einfache Fälle mit der Erfahrung verglichen. Dabei hat sich, wie man sehen wird, eine so genügende Uebereinstimmung ergeben, dass dadurch meiner Ansicht nach der aufgestellte Satz nicht nur für die Electricitätslehre unzweifelhaft wird, sondern auch eine neue Bestätigung der mechanischen Wärmetheorie darbietet.

Sei irgend ein System materieller Punkte mit den Massen m, m', m'' etc. gegeben, welche zu einer bestimmten Zeit t in einem rechtwinkligen Coordinatensysteme die Coordinaten $x, y, z; x', y', z'; x'', y'', z''$ etc. haben. Auf diese Massen wirke ein System gegebener Kräfte, und es seien die Componenten der auf m wirkenden Gesamtkraft mit X, Y, Z , ebenso für m' mit X', Y', Z' u. s. f. bezeichnet. Die Punkte seien entweder ganz frei beweglich, oder in ihrer Bewegung beschränkt, welches letztere sowohl dadurch bewirkt sein kann, dass die Punkte irgend wie untereinander in Verbindung stehen, als auch dadurch, dass für ihre Bewegungen von aussen her gewisse Bedingungen gegeben sind, wie z. B. wenn einer der Punkte gezwungen wäre, in einer bestimmten Fläche oder Linie zu bleiben. Nur dürfen die Bedingungen nicht der Art sein, dass durch sie allein ohne eine der gegebenen Kräfte schon eine Bewegung entstehen müsste, was z. B. der Fall sein würde, wenn die vorher erwähnte Fläche oder Linie, welche der eine Punkt nicht verlassen kann, selbst in Bewegung wäre; oder der Art, dass durch die Bewegung der gegebenen Massen auch andere, nicht in dem Systeme mit einbe-griffene materielle Massen mit in Bewegung gesetzt würden. D. h. mit anderen Worten: *es müssen alle bewegenden Kräfte und alle durch diese Kräfte bewegten Massen explicite gegeben sein*. Bezeichnet man dann endlich noch die Geschwindigkeiten der Massen m, m', m'' etc. zur Zeit t mit v, v', v'' etc., so gilt folgender allgemeiner Satz:

$$(1) \quad \frac{1}{2} \Sigma m d(v^2) = \Sigma (Xdx + Ydy + Zdz),$$

worin die Summenzeichen Σ sich auf alle in dem Systeme enthaltenen Massen mit den dazu gehörigen Coprdinaten, Kräften und Geschwindigkeiten beziehen.

In dieser Gleichung ist die linke Seite sogleich integrabel, und auch die rechte Seite wird, wenn sie es in ihrer gegenwärtigen Form noch nicht sein sollte, jedenfalls dadurch integrabel, dass man die Grössen $x, y, z; x', y', z'$ etc. nicht als *unabhängige* Veränderliche, sondern, wie sie es in der That sind, *sämmtlich als Functionen einer und derselben Veränderlichen, nämlich der Zeit t betrachtet*. Man erhält also

$$\frac{1}{2}\Sigma mv^2 = \int \Sigma(Xdx + Ydy + Zdz) + \text{Const.},$$

oder, wenn man die zu irgend einer Anfangszeit t_0 vorhandenen Geschwindigkeiten mit v_0, v'_0, v''_0 etc. bezeichnet, und diese Anfangszeit auch als untere Grenze für das Integral nimmt:

$$(2) \quad \frac{1}{2}\Sigma mv^2 - \frac{1}{2}\Sigma mv_0^2 = \int_{t_0}^t \Sigma(Xdx + Ydy + Zdz).$$

Die in diesen Gleichungen vorkommenden Grössen sind in der Mechanik sehr gebräuchlich, und haben daher besondere Namen erhalten. Was die auf der linken Seite befindliche anbeht, so nennt man bekanntlich das Product mv^2 die lebendige Kraft der Masse m , und demnach würde Σmv^2 die lebendige Kraft des ganzen Systemes sein. Es kommt aber hier nur die Hälfte dieser Grösse vor, und da dasselbe auch im Folgenden immer stattfinden wird, und ebenso in den meisten sonstigen mechanischen Betrachtungen stattfindet, so wollen wir, wie es auch schon von anderen Autoren geschehen ist, *die Grösse $\frac{1}{2}\Sigma mv^2$ die lebendige Kraft des Systemes nennen*.

Die Grösse auf der rechten Seite können wir zunächst auf eine etwas einfachere Form bringen. Sei ds das Bahnelement, welches die Masse m während der Zeit dt beschreibt, und von welchem dx, dy, dz die senkrechten Projectionen auf die drei Coordinatenachsen sind, sei ferner S die in die Richtung dieser Bewegung fallende Componente der auf m wirkenden Gesamtkraft, so ist:

$$Sds = Xdx + Ydy + Zdz,$$

und diese Grösse Sds nennt man bekanntlich in der Mechanik *die von der auf m wirkenden Kraft während der Zeit dt geleistete Arbeit*, wobei zu bemerken ist, dass diese Arbeit als positiv oder ne-

gativ betrachtet werden muss, je nachdem das Bahnelement ds mit der Kraft S gleichgerichtet oder ihr entgegengerichtet ist.

Unter Anwendung dieser Namen lässt sich die Bedeutung der vorigen Gleichungen folgendermaassen aussprechen: *die während irgend einer Zeit in dem Systeme entstandene Vermehrung der lebendigen Kraft ist gleich der während derselben Zeit in dem Systeme geleisteten Arbeit.*

Die Bestimmung der Arbeit lässt sich in besonderen, aber sehr häufig vorkommenden Fällen bedeutend vereinfachen.

Es möge nämlich ein Theil der gegebenen Kräfte aus während der ganzen Zeit gleichbleibenden Anziehungen oder Abstossungen bestehen, welche die gegebenen materiellen Punkte entweder von fremden Punkten erleiden, welche letzteren dann aber unbeweglich sein müssen, oder unter einander ausüben, und jede dieser Kräfte möge ihrer Stärke nach *nur von der Entfernung* und nicht von der sonstigen Lage der wirksamen Punkte abhängen, übrigens aber eine *beliebige* Function der Entfernung sein. Alsdann ist der auf diese Kräfte bezügliche Theil der ganzen Summe, welcher mit

$$\Sigma_1 (Xdx + Ydy + Zdz)$$

bezeichnet werde, nicht bloss dadurch ein vollständiges Differential, dass man alle darin vorkommenden Grössen als Functionen der einen Veränderlichen t betrachten kann, sondern bleibt es auch, wenn man die einzelnen Grössen $x, y, z; x', y', z'$ etc., soweit es die oben erwähnten beschränkenden Bedingungen, denen das System in seiner Bewegung überhaupt unterworfen ist, gestatten, als *unabhängige* Veränderliche betrachtet. Daraus folgt, dass der Werth des Integrals

$$\int \Sigma_1 (Xdx + Ydy + Zdz)$$

vollkommen bestimmt ist, wenn man die Anfangs- und Endwerthe von $x, y, z; x', y', z'$ etc. kennt, ohne dass man die Art der Bewegung, durch welche die Massen m, m' etc. aus der einen Stellung in die andere gelangt sind, näher zu kennen braucht.

Sei ferner noch specieller angenommen, dass die *äusseren* Kräfte zum Theil von einem Systeme feststehender Massen μ, μ', μ'' etc. ausgehen und *den Quadraten der Entfernungen umgekehrt proportional* seien, so dass, wenn ρ den Abstand der Massen m und μ von einander bedeutet, $\pm \frac{m\mu}{\rho^2}$ die zwischen ihnen wirksame Kraft ist, welche positiv oder negativ gesetzt wird, je nachdem sie in An-

ziehung oder Abstossung besteht. Alsdann ist für diesen Theil Σ_2 der ganzen Summe:

$$(3) \quad \int \Sigma_2 (Xdx + Ydy + Zdz) = \Sigma \pm \frac{m\mu}{\rho} + \text{Const.},$$

wobei das Summenzeichen der rechten Seite sich auf alle möglichen Combinationen von je einer Masse des gegebenen mit einer Masse des fremden Systems bezieht.

Sei ebenso für einen Theil der *gegenseitigen* Einwirkungen der Massen des gegebenen Systems angenommen, dass sie den Quadraten der Entfernungen umgekehrt proportional seien, so dass, wenn r den Abstand der Massen m und m' von einander bedeutet, $\pm \frac{mm'}{r^2}$ die zwischen ihnen stattfindende Anziehung oder Abstossung ist. Alsdann ist für diesen Theil Σ_3 der ganzen Summe:

$$(4) \quad \int \Sigma_3 (Xdx + Ydy + Zdz) = \Sigma \pm \frac{mm'}{r} + \text{Const.},$$

wobei das Summenzeichen der rechten Seite sich auf alle Combinationen der gegebenen Massen zu je zweien bezieht.

Nun ist aber $\Sigma \pm \frac{m\mu}{\rho}$ das *Potential des fremden Massensystems auf das gegebene*¹⁾, und $\Sigma \pm \frac{mm'}{r}$ das *Potential des gegebenen Massensystems auf sich selbst*, und somit bestehen die beiden zuletzt erwähnten Theile der Arbeit einfach in der Vergrößerung dieser Potentiale.

1) Man bezeichnet gewöhnlich nach Gauss die Grösse $\pm \frac{\mu}{\rho}$, wenn ρ der Abstand der Masse μ von einem Punkte o ist, als das Potential jener Masse auf diesen Punkt, d. h. man bezieht das Potential nicht auf die in o etwa wirklich befindliche Masse m , sondern auf eine dort gedachte *Masseeinheit*. Diese Grösse $\pm \frac{\mu}{\rho}$ ist allerdings von solcher Wichtigkeit in der Mechanik, dass sie einen eigenen Namen erhalten musste; ebenso ist aber auch, wie man sieht, die Grösse $\pm \frac{m \cdot \mu}{\rho}$ von grosser Bedeutung, so dass auch für sie das Bedürfniss einer kurzen Bezeichnung stattfindet, und sie wird daher zuweilen ebenfalls Potential genannt. Dieser doppelte Gebrauch desselben Wortes kann indessen leicht zu Missverständnissen führen, und ich habe daher zur Unterscheidung schon in meinem früheren Aufsätze [Pogg. Ann. Bd. IXXXVI, S. 163] für $\pm \frac{\mu}{\rho}$ den älteren, von

Zu diesen Sätzen, welche zwar aus der Mechanik bekannt sind, hier aber doch im Zusammenhange voraufgeschickt werden mussten, fügen wir noch den hinzu, dass die Wärme in einer Bewegung der kleinsten Theilchen der Körper bestehe und das Maass der lebendigen Kraft dieser Bewegung sei, so dass wir also, wenn irgend wo in dem gegebenen Systeme Wärme erzeugt wird, dieses als eine Vermehrung der lebendigen Kraft in Rechnung bringen können; und damit wenden wir uns nun zur Betrachtung der Electricität.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Gleichung (2), welche ursprünglich für die Bewegungen *materieller* ¹⁾ Massen aufgestellt ist, sich auch auf die Bewegung der *Electricität* innerhalb der materiellen Massen anwenden lässt, wie dieses schon von Helmholtz sehr allgemein ausgesprochen und zum Theil auch ausgeführt ist ²⁾. Um aber der in dieser Gleichung vorkommenden Grösse $\frac{1}{2} \sum mv^2$ eine ganz allgemein gültige, die Bewegung der materiellen Massen und der Electricität zugleich umfassende Bedeutung zu geben, müssten wir zunächst darüber entscheiden, ob die Electricität Beharrungsvermögen besitze, so dass man der bewegten Electricität auch lebendige Kraft zuschreiben könne. Diese Frage ist offenbar für die ganze Electricitätslehre von grosser Wichtigkeit; dessenungeachtet wollen wir sie an dieser Stelle unerörtert lassen, weil ihre Beantwortung auf die hier beabsichtigte Untersuchung ohne Einfluss ist.

Vergleicht man nämlich die Arbeit, welche die Electricität

Green eingeführten Ausdruck *Potentialfunction* beibehalten, so dass der Ausdruck *Potential* ausschliesslich für die Grösse $\pm \frac{m\mu}{e}$ bleibt. [Von dem Inhalte des vorher citirten früheren Aufsatzes ist ein Theil in der vorstehenden Einleitung wiedergegeben. Eine vollständigere Behandlung der in Rede stehenden Grössen findet man, wie schon erwähnt, in meinem Buche „Die Potentialfunction und das Potential“. 1866.]

1) [Statt des Wortes *materiell* würde hier das Wort *ponderabel* geeigneter sein. 1866.]

2) *Ueber die Erhaltung der Kraft*, eine physikalische Abhandlung von Dr. H. Helmholtz. Berlin bei G. Reimer. 1847. [Ueber einige Stellen dieser Schrift, mit denen ich nicht ganz übereinstimmen konnte, hat eine Discussion zwischen Helmholtz und mir in Pogg. Ann. stattgefunden; indessen handelte es sich dabei nur um Einzelheiten, welche bei dem grossen Gedankenreichthume dieser schönen Schrift, deren Werth gewiss Niemand mehr anerkennt, als ich, von untergeordneter Bedeutung sind. 1866.]

bei irgend einer Aenderung ihrer Anordnung leistet, mit den oben angeführten Fällen, so findet man leicht, dass sie in den letzten Fall mit einbegriffen ist, indem die bei dieser Arbeit wirksamen Kräfte nur aus Anziehungen und Abstossungen der Electricitätstheilchen unter einander bestehen, und diese den Quadraten der Entfernungen umgekehrt proportional sind. Daraus folgt unmittelbar, dass jene Arbeit von der Art, wie die Aenderung geschieht, unabhängig und nur von dem Anfangs- und Endzustande abhängig ist, und dass sie durch die Zunahme des Potentials der gesammten Electricität auf sich selbst gemessen wird ¹⁾.

Demnach brauchen wir im Folgenden nicht den veränderlichen Zustand während einer Entladung, sondern nur die constanten Zustände vor und nach derselben zu betrachten, und da in diesen beiden Zuständen die Electricität in Ruhe ist, so braucht die Frage, ob die bewegte Electricität lebendige Kraft habe, hier gar nicht zur Sprache zu kommen ²⁾.

Ebenso ist es unnöthig, hier zu entscheiden, ob es Eine oder zwei Electricitäten giebt; denn dass die Anziehungen und Abstossungen so stattfinden, als ob es zwei Electricitäten gäbe, ist hinlänglich erwiesen, und wir können daher hier, wo es sich nur um diese Kräfte handelt, immer von zwei Electricitäten als den Trägern dieser Kräfte sprechen, ohne ihnen deshalb eine wirkliche Existenz zuzuschreiben.

¹⁾ Helmholtz giebt in einem von ihm als Beispiel gewählten Falle (S. 40 seiner Schrift) für die Arbeit den Ausdruck:

$$- \left(V + \frac{W_a + W_b}{2} \right),$$

während bei derselben Bedeutung der Buchstaben die Zunahme des Potentials durch

$$- (V + W_a + W_b)$$

ausgedrückt werden muss. Diese Abweichung von dem obigen Satze ist aber nur dadurch entstanden, dass er das Potential einer Masse auf sich selbst doppelt so gross rechnet, als es in der That ist. Weiterhin, wo er statt der Potentiale Grössen einführt, welche den Potentialfunctionen entsprechen, stimmen seine Formeln mit den meinigen überein.

²⁾ [Auch die Frage, ob die electriche Entladung aus einem einzelnen nach bestimmter Richtung gehenden Strome oder aus einer Reihe von alternirenden Strömen besteht, kann bei den hier beabsichtigten Untersuchungen, welche nicht die Art, wie die Entladung vor sich geht, sondern nur den Anfangs- und Endzustand als bekannt voraussetzen, unerörtert bleiben. 1866.]

Ausser der vorher erwähnten, von den electricischen Anziehungs- und Abstossungskräften selbst geleisteten Arbeit, welche durch die Zunahme des Potentials gemessen wird, finden bei der Entladung noch mancherlei andere Wirkungen statt, bei welchen fremde Kräfte in Betracht kommen, und von denen ich einige der gewöhnlichsten hier anführen will.

Es springen an einer oder mehreren Stellen electricische Funken über, wobei eine Luftschicht oder ein anderer nichtleitender Körper von der Electricität durchbrochen wird. — Wenn der electricische Strom an einer Stelle durch einen sehr dünnen Draht geht, so erleidet dieser mechanische Veränderungen, welche von kleinen, kaum merkbaren Einknickungen bis zum vollständigen Zerstäuben variiren können. — Wenn der Strom durch electrolytische Körper geht, so treten chemische Zersetzungen ein. — In Körpern, welche sich in der Nähe des Systems befinden, können Inductionsströme oder magnetische Wirkungen hervorgerufen werden — etc.

Diese Wirkungen müssen in Bezug auf die bei ihnen in Betracht kommenden Kräfte als *negative* Arbeit gerechnet werden, indem das Wesen der Wirkungen gerade darin besteht, dass die entsprechenden Kräfte, wie z. B. im ersten Falle der Widerstand der Luftschicht oder des sonst durchbrochenen Körpers, im zweiten die Festigkeit des Drahtes etc. *überwunden* werden, und also Bewegungen eintreten, welche den Kräften *entgegengerichtet* sind. Hat man alle diese Arbeitsgrössen mit der Zunahme des Potentials in eine algebraische Summe vereinigt, so bildet diese das Glied auf der rechten Seite der Gleichung (2), nämlich der Gleichung:

$$\frac{1}{2} \sum m v^2 - \frac{1}{2} \sum m v_0^2 = \int_{t_0}^t \Sigma (X dx + Y dy + Z dz),$$

während das Glied auf der linken Seite die in dem ganzen Systeme durch die Entladung entstandene Vermehrung der lebendigen Kraft darstellt. Auch diese letztere kann von doppelter Art sein. Erstens können unter geeigneten Umständen durch die electricischen Anziehungen und Abstossungen wirklich sichtbare Bewegungen der materiellen Massen des Systems entstehen, zweitens und hauptsächlich wird durch den Strom in den Leitern Wärme erzeugt.

Denken wir uns in der letzten Gleichung alle vorher erwähnten negativen Arbeitsgrössen als positive auf die linke Seite ge-

bracht, so dass auf der rechten nur die Zunahme des Potentials bleibt, so können wir den in der Gleichung enthaltenen Satz sehr übersichtlich so aussprechen:

*Die Summe aller durch eine electriche Entladung hervor-
gebrachten Wirkungen ist gleich der dabei eingetretenen-Zu-
nahme des Potentials der gesammten Electricität auf sich
selbst,*

wobei unter *electriche Entladung* jede Aenderung in der Anordnung der Electricität verstanden wird, durch welche der electriche Zustand der verschiedenen Theile eines Systems von leitenden Körpern, unter welche auch die Erde mit einbegriffen sein kann, sich ganz oder theilweise ausgleicht.

Wir wollen nun diesen allgemeinen Satz, welcher im Folgenden immer kurz der Hauptsatz genannt werden soll, auf den speciellen Fall einer Leidener Flasche, oder einer aus Leidener Flaschen zusammengesetzten Batterie anwenden, denn dieser Fall ist wegen seiner häufigen Benutzung von besonderer Wichtigkeit, und gewährt die meiste Gelegenheit, die Theorie mit der Erfahrung zu vergleichen. In der letzteren Beziehung bietet besonders die von Riess mit der grössten Sorgfalt, Umsicht und Consequenz durchgeführte Reihe von Untersuchungen ein ebenso reichhaltiges als zuverlässiges Material dar, und die Vergleichung desselben mit dem Hauptsatze wird noch dadurch sehr erleichtert, dass Riess selbst aus den von ihm beobachteten Thatsachen ganz bestimmt formulirte Gesetze abgeleitet hat.

Es möge zuerst der *Werth des Potentials* bei einer geladenen Leidener Flasche oder Batterie näher bestimmt werden.

Um dabei die Anschauung zu erleichtern, wollen wir von der Betrachtung einiger einfacher specieller Fälle in Bezug auf die Form der Flasche ausgehen, und die dabei gefundenen Ausdrücke dann zur Ableitung des allgemeinen Ausdruckes benutzen. Als erste Form wählen wir eine solche, die zwar in der Wirklichkeit nicht vorkommen kann, aber doch im Wesentlichen unter denselben Gesetzen stehen muss, wie die gewöhnlichen Leidener Flaschen, und zu ausserordentlich einfachen Resultaten führt. Das Glasgefäss soll nämlich *eine geschlossene Hohlkugel* mit überall gleicher Glasdicke bilden, und auf ihrer ganzen inneren und äusseren Fläche mit Stanniol belegt sein. Der inneren Fläche sei auf irgend eine Weise die Electricitätsmenge Q mitgetheilt, wobei als Einheit diejenige positive Electricitätsmenge genommen ist, welche

auf eine ebenso grosse positive Electricitätsmenge in der Einheit der Entfernung die Einheit der abstossenden Kraft ausübt. Die äussere Belegung stehe mit der Erde in leitender Verbindung und die Electricitätsmenge, welche sie von derselben aufnimmt, heisse allgemein Q' .

In diesem Falle ist es einleuchtend, dass sowohl Q als auch Q' sich *gleichförmig* über die beiden Flächen verbreiten müssen, und dadurch wird die Bestimmung der Potentialfunctionen und des Potentials sehr erleichtert.

Die Potentialfunction V irgend einer Electricitätsmenge Q in Bezug auf einen Punct O wird allgemein durch die Gleichung

$$V = - \int \frac{dq}{r}$$

bestimmt, worin dq ein Electricitätselement, und r der Abstand desselben vom Puncte O ist, und das Integral sich über die ganze Menge Q erstreckt. Für den besonderen Fall aber, wo Q über eine Kugelfläche gleichförmig verbreitet ist, bedürfen wir dieser allgemeinen Gleichung nicht, sondern können folgende zwei bekannte Sätze anwenden. 1) Innerhalb der Kugel ist die Potentialfunction überall gleich, nämlich, wenn r der Radius der Kugel ist:

$$V = - \frac{Q}{r}.$$

2) Ausserhalb der Kugel in einem Abstände R vom Mittelpuncte ist die Potentialfunction

$$V = - \frac{Q}{R}.$$

Auf der Oberfläche geben beide Ausdrücke denselben Werth, und hier gelten daher beide Sätze gleichzeitig. In unserem Falle bilden die Belegungen zwei concentrische Kugelflächen, deren Radien a und $a + c$ heissen mögen, so dass c die Glasdicke bedeutet. Betrachten wir nun einen Punct der inneren Belegung, so können wir hier in Bezug auf beide Kugelflächen den ersten Satz anwenden, und erhalten also, wenn wir die Potentialfunctionen beider Electricitätsmengen Q und Q' zusammenfassen:

$$(5) \quad V = - \frac{Q}{a} - \frac{Q'}{a+c}.$$

In einem Puncte der äusseren Belegung gilt dagegen für beide

Kugelflächen der zweite Satz, und wenn wir die Potentialfunction hier mit V' bezeichnen, so kommt:

$$(6) \quad V' = - \frac{Q}{a+c} - \frac{Q'}{a+c}.$$

Durch die Bedingung, dass die äussere Belegung mit der Erde in leitender Verbindung stehe, besitzen wir ein Mittel, die Electricitätsmenge Q' zu bestimmen. Es besteht bekanntlich der Satz, dass, wenn mehrere leitende Körper leitend unter sich verbunden sind, dann das Gleichgewicht der Electricität sich so herstellt, dass die Potentialfunction im Inneren des ganzen Systems denselben Werth hat. Da nun in der Erde, wo sich im Allgemeinen gleich viel positive und negative Electricität befindet, die Potentialfunction Null ist, so muss dasselbe auch auf der äusseren Belegung der Fall sein. Man hat also:

$$V' = 0,$$

und somit nach (6):

$$Q' = - Q$$

und dadurch geht (5) über in:

$$(7) \quad V = - Q \frac{c}{a(a+c)},$$

oder, wenn man den Bruch nach c entwickelt, und zugleich den Flächeninhalt der inneren Belegung, also $4a^2\pi$, mit S bezeichnet, in:

$$(7a) \quad V = - \frac{Q}{S} 4\pi c \left(1 - \frac{c}{a} + \frac{c^2}{a^2} - \text{etc.} \right)$$

Von hier aus können wir nun leicht das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst bestimmen. Das Potential W einer gegebenen Electricitätsmenge auf sich selbst ist nämlich allgemein:

$$W = - \frac{1}{2} \iint \frac{dq \cdot dq'}{r},$$

worin dq und dq' irgend zwei Elemente der Electricität sind, r den Abstand derselben bezeichnet, und die Integrale sich beide über die ganze gegebene Menge erstrecken. Der Factor $\frac{1}{2}$ muss deshalb hinzugefügt werden, weil in dem Doppelintegrale jede Combination von je zwei Elementen dq und dq' zweimal vorkommt. Da nun

$$- \int \frac{dq}{r} = V$$

ist, so kann man statt des vorigen Ausdruckes auch schreiben:

$$(8) \quad W = \frac{1}{2} \int V dq.$$

Nun ist aber, wie oben erwähnt, in jedem zusammenhängenden leitenden Körper die Potentialfunction constant, und lässt sich daher aus dem Integralzeichen herausnehmen, und das dann noch bleibende Integral stellt einfach die auf dem Körper befindliche Electricitätsmenge dar. Wenden wir dieses auf die beiden Belegungen einer Leidener Flasche mit den Potentialfunctionen V und V' an, so erhalten wir als Gesamtpotential der beiden Quantitäten Q und Q' auf sich selbst:

$$(9) \quad W = \frac{1}{2} (Q \cdot V + Q' \cdot V'),$$

und wenn wir hierin für unseren speciellen Fall $V' = 0$ setzen, und an die Stelle von V den in (7) oder (7a) gegebenen Werth substituiren, so erhalten wir als das gesuchte Potential bei einer geladenen *kugelförmigen* Flasche:

$$(10) \quad W = - Q^2 \cdot \frac{c}{2a(a+c)},$$

oder:

$$(10a) \quad W = - \frac{Q^2}{S} 2\pi c \left(1 - \frac{c}{a} + \frac{c^2}{a^2} - \text{etc.} \right)$$

Als die nächst einfachste Form der Leidener Flasche kann die sogenannte *Franklin'sche Tafel mit kreisförmigen Belegungen* gelten. Diese Form habe ich in dem schon erwähnten früheren Aufsatze specieller betrachtet, und ich will von den dort gewonnenen Resultaten hier nur eins anführen, welches dem vorigen Beispiele entspricht, nämlich für den Fall, wo die eine Belegung mit der Erde in Verbindung steht, während der anderen die Electricitätsmenge Q zugeführt wird. Dann ist auf der ersteren der Werth der Potentialfunction natürlich Null, und auf der letzteren ist er nach Gleichung (68) [jenes Aufsatzes], wenn c die Glasdicke und a den Radius des Kreises darstellt,

$$V = - Q \frac{4c}{a^2} \left[1 - \frac{c}{a\pi} \left(\log \frac{17,68a}{c} + 2 \right) \right],$$

wofür man, wenn man den Flächeninhalt der einen Belegung, also hier $a^2\pi$, mit S bezeichnet, schreiben kann:

$$(11) \quad V = -\frac{Q}{S} 4\pi c \left[1 - \frac{c}{a\pi} \left(\log \frac{17,68 a}{c} + 2 \right) \right].$$

Um hieraus das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst abzuleiten, braucht man wieder nur mit $\frac{1}{2} Q$ zu multipliciren, also:

$$(12) \quad W = -\frac{Q^2}{S} 2\pi c \left[1 - \frac{c}{a\pi} \left(\log \frac{17,68 a}{c} + 2 \right) \right].$$

Vergleicht man die Ausdrücke (11) und (12) mit (7a) und (10a), so sieht man, dass die Hauptglieder, nämlich $-\frac{Q}{S} 4\pi c$ und $-\frac{Q^2}{S} 2\pi c$ in beiden Fällen übereinstimmen, und die Abweichung erst in den Gliedern eintritt, welche in Bezug auf c von höherer, als erster Ordnung sind, und daher, wenn c gegen die Dimensionen der Belegungen sehr klein ist, vernachlässigt werden können. Dasselbe findet im Allgemeinen auch, wie sich leicht nachweisen lässt, bei jeder anderen Leidener Flasche statt, in welcher die Glasdicke überall gleich, also c constant ist. Vernachlässigt man daher die Glieder höherer Ordnung, so erhält man die Gleichungen:

$$(13) \quad V = -\frac{Q}{S} 4\pi c$$

$$(14) \quad W = -\frac{Q^2}{S} 2\pi c,$$

mittelst deren man Flaschen von verschiedener Form, Grösse und Glasdicke unter einander vergleichen kann, wenn sie nur jener Bedingung, dass die Glasdicke c in jeder constant ist, genügen, was freilich bei den gewöhnlich angewandten Flaschen nur zum Theil der Fall ist.

Wenn man nicht verschiedene Flaschen, sondern, wie es in der Praxis häufig vorkommt, eine aus lauter gleichen Flaschen zusammengesetzte Batterie anwendet, und bei dieser den Flächeninhalt der Belegungen nur dadurch ändert, dass man die Anzahl der Flaschen vermehrt oder vermindert, so kann man die dabei vorkommenden verschiedenen Fälle unter einander vergleichen, ohne die Glieder höherer Ordnung zu vernachlässigen, oder jene beschränkende Annahme in Bezug auf die Glasdicke zu machen.

Wie nämlich auch eine Flasche beschaffen sei, so kann man

doch, wenn s die Fläche ihrer inneren Belegung, und q die darauf befindliche Electricitätsmenge ist, setzen:

$$(15) \quad V = - \frac{q}{s} k^1$$

$$(16) \quad W = - \frac{q^2}{s} \cdot \frac{k}{2},$$

worin k eine von der Natur der Flasche abhängige Constante bedeutet, welche zwar nicht unmittelbar bekannt, aber jedenfalls für gleiche Flaschen gleich, und ausserdem in Bezug auf die mittlere Glasdicke von der ersten Ordnung ist.

Nun seien n solcher Flaschen genommen, und, nachdem sie gleich stark geladen sind, alle inneren und alle äusseren Belegungen unter sich verbunden. Dann wird, wenn wir von dem Einflusse, den die verschiedenen Flaschen, falls sie zu nahe stehen, etwa auf einander ausüben, und von dem Einflusse der auf den Verbindungsstücken befindlichen Electricität absehen, in Bezug auf die *Potentialfunction* durch die Verbindung keine Aenderung eintreten, das *Potential* dagegen in der ganzen Batterie einen n mal so grossen Werth haben, als in jeder einzelnen Flasche. Bezeichnet man also die Fläche der gemeinsamen inneren Belegung mit S , und die gesammte darauf befindliche Electricitätsmenge mit Q , so braucht man, um die Grössen V und W für die ganze Batterie zu erhalten, in den vorigen Gleichungen nur für q seinen Werth $\frac{Q}{n}$ und für s seinen Werth $\frac{S}{n}$ zu setzen, und die zweite Gleichung mit n zu multipliciren. Dabei hebt sich n in beiden Gleichungen fort, und es kommt wieder:

$$(17) \quad V = - \frac{Q}{S} k$$

$$(18) \quad W = - \frac{Q^2}{S} \cdot \frac{k}{2}.$$

Betrachten wir hiernach das Potential einer geladenen Leidener Flasche oder Batterie als bekannt, so ist dadurch auch die bei

¹⁾ [Diese Gleichung (15) ist dieselbe, wie die, welche sich in der vorstehenden Einleitung S. 91 als erste der Gleichungen (50) befindet, wenn man die dort angewandten Buchstaben M und F durch q und V ersetzt. Die Bedeutung der Grösse k ist in Gleichung (48) der Einleitung (S. 90) näher angegeben. 1866.]

der Entladung stattfindende Zunahme des Potentials und somit die von der Electricität geleistete Arbeit gegeben. Geht nämlich die Entladung nur *theilweise* vor sich, und bezeichnet man das Potential des Rückstandes mit W_1 , so ist die geleistete Arbeit

$$(19) \quad = W_1 - W,$$

welches, da W und W_1 stets negativ sind, und W_1 einen kleineren absoluten Werth als W hat, eine positive Grösse ist. Tritt dagegen eine *vollständige* Entladung ein, so muss man $W_1 = 0$ setzen, und daher ist dann die geleistete Arbeit

$$(20) \quad = - W.$$

Wir wollen nun die durch die Entladung hervorgebrachten Wirkungen betrachten.

Das Eintreten der Entladung denken wir uns dadurch veranlasst, dass von der einen Belegung zur andern ein aus leitenden Körpern bestehender Schliessungsbogen führe, welcher vorher unterbrochen war, und dessen Enden jetzt einander, entweder bis zum Ueberspringen eines Funkens, oder bis zur vollständigen Berührung, genähert werden. Dabei findet eigentlich schon während der Annäherung eine Mitwirkung der Electricität statt, indem die Enden des Schliessungsbogens vermöge der auf ihnen befindlichen Electricität einander anziehen, und dadurch die Annäherung erleichtern. Diese Wirkung ist aber in unserem Falle, wo der grösste Theil der Electricität auf den Belegungen gebunden ist, und daher zu jener Anziehung nicht beitragen kann, jedenfalls so gering, dass wir sie ohne Bedenken vernachlässigen können.

Ferner wollen wir zur Vereinfachung die Erregung von Inductionsströmen oder Magnetismus ausserhalb des betrachteten Körpersystemes und alle bleibenden Veränderungen mechanischer, chemischer oder magnetischer Natur innerhalb desselben für jetzt von der Untersuchung ausschliessen und annehmen, dass *die Arbeit, welche an den Stellen verwandt wird, wo der Schliessungsbogen unterbrochen ist, und wo ein Funke überspringen muss, und die in dem ganzen Systeme erzeugte Wärme die einzigen vorkommenden Wirkungen seien.* Dann muss dem Hauptsatze nach *die Summe dieser beiden gleich der Zunahme des Potentials sein.*

Sei nun zunächst angenommen, dass bei einer Reihe von Versuchen *die Stärke der Entladung, d. h. die Zunahme des Potentials, dieselbe bleibe, aber der Schliessungsbogen geändert werde, so muss dabei die Summe der beiden Wirkungen constant sein.*

Was die Wärmeerzeugung anbetrifft, so besitzen wir über deren Abhängigkeit vom Schliessungsbogen folgende zwei wichtige Sätze von Riess¹⁾.

1) Die durch eine und dieselbe Entladung in zwei verschiedenen im Schliessungsbogen befindlichen *continuirlichen* Drahtstücken erzeugten Wärmemengen verhalten sich wie ihre *reducirten* Längen, wenn man unter *reducirte Länge* die Grösse $\frac{\lambda}{\rho^2} x$ versteht, worin λ die wirkliche Länge, ρ der Radius und x eine vom Stoffe des Drahtes abhängige Grösse ist, welche Riess die Verzögerungskraft nennt, und welche dem umgekehrten Werthe der Leitungsfähigkeit entspricht.

2) Wenn man unter sonst unveränderten Umständen den Schliessungsbogen dadurch verlängert, dass man einen Draht von der *reducirten Länge* l einschaltet, so wird dadurch die Erwärmung eines anderen im Schliessungsbogen befindlichen Drahtes vermindert, und zwar nahe im Verhältnisse von $1 + bl : 1$, worin b eine durch den Versuch zu bestimmende Constante ist.

Beide Sätze lassen sich in folgende Gleichung zusammenfassen²⁾:

$$(21) \quad C = \frac{l'}{1 + bl} A,$$

worin l' die *reducirte Länge* des betrachteten Drahtstückes und C die darin erzeugte Wärmemenge ist, während b und l die vorher erwähnte Bedeutung haben, und A eine von der Stärke der Entladung abhängige Grösse darstellt, welche für unseren gegenwärtigen Fall, wo wir es nur mit gleichen Entladungen zu thun haben, constant ist.

Diese Gleichung enthält eine Bestätigung des vorher gezogenen Schlusses. Der eingeschaltete Draht l wird natürlich durch die Entladung ebenfalls erwärmt und zwar wird nach der vorigen Gleichung die Wärmemenge $\frac{l}{1 + bl} A$ in ihm erzeugt. Dafür muss, wenn die Gesamtsumme der Wirkungen constant bleiben soll, eine Verminderung der übrigen Wirkungen eintreten, und diese wird in der That durch den zweiten Riess'schen Satz und durch die Gleichung nachgewiesen. Mit dieser allgemeinen

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 43 und 45.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 45, S. 23.

Uebereinstimmung müssen wir uns für jetzt begnügen. Eine genaue quantitative Untersuchung, ob die Abnahme aller übrigen Wirkungen zusammen wirklich gerade gleich jener durch

$\frac{l}{1 + bl} A$ ausgedrückten Wärmemenge ist, scheint mir bis jetzt ohne neue Beobachtungsdata nicht ausführbar zu sein.

Vorsselman de Heer hat freilich aus jener Gleichung (21) einen allgemeinen Satz abgeleitet, den man vielleicht auf den ersten Blick für eine vollständige Bestätigung unseres Schlusses halten könnte. Es soll nämlich *die Gesamtwärme, welche durch eine electriche Entladung in dem ganzen Schliessungsbogen erregt wird, von der Natur des Schliessungsbogens unabhängig sein*¹⁾. Dieser Satz wird auch von Helmholtz in der That als mit der Theorie übereinstimmend angeführt²⁾; indessen scheint er mir dazu doch nicht geeignet zu sein, indem er mehrere Ungenauigkeiten enthält.

Erstens beschränkt Vorsselman de Heer die Betrachtung ausdrücklich auf „den die beiden Belege der Batterie verbindenden Bogen“³⁾. Die Wärmeerzeugung erstreckt sich aber auch auf die übrigen Körper des Systemes, und zwar wird ein Theil innerhalb der Batterie selbst erzeugt, und ein anderer, für den Fall, dass die Batterie und der Schliessungsbogen nicht isolirt, sondern mit der Erde verbunden sind, innerhalb des Ableitungszweiges und der Erde. Der letztere Theil wird im Allgemeinen unbedeutend sein, da nur der Ueberschuss der einen oder anderen Electricität nach der Erde strömt, und dieser gegen die ganze Electricitätsmenge gering ist, und dasselbe lässt sich unter der Bedingung, dass der Schliessungsbogen eine beträchtliche reducirte Länge hat, vielleicht auch von dem ersten Theile annehmen. Bei sehr kurzem Schliessungsbogen dagegen würde eine solche Annahme unzulässig sein, und jedenfalls müssen wir diesen Theil bis jetzt als unbekannt bezeichnen.

Ferner behandelt er den Bogen so, als ob er nur aus einem zusammenhängenden Drahte bestände. In dieser Beziehung hat schon Riess⁴⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass sein Schliessungs-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 48, S. 298.

²⁾ Seine Schrift S. 44.

³⁾ Pogg. Ann. Bd. 48, S. 297.

⁴⁾ Pogg. Ann. Bd. 48, S. 320.

bogen aus mehreren Theilen zusammengesetzt war, und da seine Versuche sich nur auf die in continuirlichen Drahtstücken, und nicht auf die in den Verbindungsstellen erzeugte Wärme bezogen, so hat er den Satz, so fern er als unmittelbare Folge seiner Versuche gelten soll, zurückgewiesen. Vom theoretischen Gesichtspunkte aus würde man nun freilich solche Verbindungsstellen, wo wirklich metallische Berührung stattfindet, und wo die Electricität beim Uebergange keine mechanische Veränderung hervorbringt, in den allgemeinen Satz mit einbegreifen können, ohne dass man dazu die in ihnen entwickelten Wärmemengen einzeln zu kennen brauchte. Anders aber ist es mit den *Unterbrechungsstellen*, wo ein Funke überspringt. Hier findet eine äusserliche mechanische Wirkung statt, welche man erst als verbrauchte Arbeit von der Gesamtwirkung abziehen muss, um den Theil zu erhalten, welcher wirklich innerhalb des betrachteten Körpersystems in Wärme verwandelt wird.

Was die Grösse dieses Arbeitsverbrauches und seinen Einfluss auf die Wärmeentwicklung anbetrifft, so kann ich in dieser Beziehung zunächst wieder eine Bestätigung der Theorie durch das Experiment anführen. Es ist nämlich im Voraus klar, dass der Arbeitsverbrauch von dem Widerstande, welchen die nichtleitende Schicht der Durchbrechung entgegensetzt, abhängt, und dass er daher bedeutender sein wird, wenn die Enden des Schliessungsbogens durch einen nichtleitenden *festen Körper* getrennt sind, als wenn sich bloss *Luft* zwischen ihnen befindet. Daraus folgt, dass im ersteren Falle ein an einer anderen Stelle des Schliessungsbogens befindliches electricisches Luftthermometer weniger erwärmt werden muss, als im letzteren, und so hat es sich auch bei einer von Riess ausgeführten Versuchsreihe ¹⁾ in der That ergeben.

An der Unterbrechungsstelle standen sich entweder zwei kleine Scheiben, oder zwei Kugeln, oder zwei Spitzen gegenüber, jedesmal in einer Entfernung von 0,2 Linien. Zwischen diesen waren nach einander die in der ersten Columne der nachstehenden Tabelle genannten Körper eingeschaltet, und dabei wurden unter sonst gleichen Umständen in dem Luftthermometer die in den folgenden Columnen angeführten Erwärmungen beobachtet. Wo Riess mehrere Zahlen giebt, habe ich die Mittelzahl genommen.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 43, S. 82.

Eingeschaltete Körper.	Erwärmungen im Luftthermometer, je nachdem der Funke zwischen den zwischen den zwischen den Scheiben Kugeln Spitzen		
	übersprang.		
Luftschicht	15,9	15,4	15,1
ein Kartenblatt	11,7	12,0	11,6
zwei Kartenblätter mit zwischen- gelegtem Stanniol	9,7	9,3	
zwei Kartenblätter	8,0	8,8	10,4
Glimmerblatt	6,8	4,7	4,8

In dieser Tabelle tritt der Einfluss der Festigkeit des eingeschalteten Körpers, welcher von dem Funken durchbrochen werden muss, sehr deutlich hervor ¹⁾, und zugleich sieht man aus der grossen Verschiedenheit der Zahlen, wie bedeutend die durch den Funken verbrauchte Arbeit unter erschwerenden Umständen werden kann. Ein genaues Maass dieser Arbeit möchte sich jedoch hieraus noch nicht ableiten lassen, und ein solches besitzen wir meiner Ansicht nach bis jetzt überhaupt noch nicht, selbst für den einfachsten und wichtigsten Fall, wo der Funke nur durch Luft überspringt.

Auf den ersten Blick könnte man vielleicht glauben, *diese*

¹⁾ Nur der Fall, wo zwei Kartenblätter mit zwischengelegtem Stanniol angewandt wurden, bildet eine Ausnahme, indem diese drei Körper eine geringere Wirkung ausübten, als die beiden Kartenblätter allein. Hier nach muss man annehmen, dass durch das Stanniolblatt, obwohl es mit durchbrochen wurde, doch der Arbeitsverbrauch nicht vermehrt, sondern vermindert wurde, und darin scheint ein Widerspruch zu liegen. Ich glaube indessen, dass man diese Annahme, wenn man sie auch für jetzt nicht näher begründen kann, doch nicht geradezu als widersinnig verwerfen darf, denn es kommt in Bezug auf den Arbeitsverbrauch nicht bloss darauf an, *welche* Körper durchbrochen werden, sondern auch, *wie* sie durchbrochen werden, und die Art der Durchbrechung wird durch den dazwischen eingeschalteten leitenden Körper jedenfalls geändert.

Arbeit müsse bei gleicher Dichtigkeit der Luft einfach der Dicke der durchbrochenen Luftschicht proportional sein. Wenn man jedoch bei unverändertem Abstände der Körper, zwischen denen der Funke überspringen muss, die Ladung der Batterie oder die Beschaffenheit des Schliessungsbogens ändert, so treten in der Natur der Funken so grosse, schon äusserlich an der verschiedenen Stärke des Lichtes und Knalles erkennbare Unterschiede ein, dass man diese Funken in Bezug auf die von ihnen verbrauchte Arbeit unmöglich als gleich betrachten kann.

Ferner könnte man vielleicht aus einigen von Riess mitgetheilten Beobachtungen ¹⁾ den Schluss ziehen wollen, *die von einem durch die Luft überspringenden Funken verbrauchte Arbeit sei überhaupt so gering, dass man sie vernachlässigen könne.* Riess hat nämlich mit den vorher erwähnten kleinen Scheiben und Kugeln die Versuche auch so angestellt, dass er sie zuerst in Berührung und dann in verschiedene Entfernungen brachte, so dass die Electricität im ersteren Falle ohne und in den letzteren Fällen mit Funken überging, und für jeden dieser Fälle hat er die in dem Schliessungsbogen unter sonst gleichen Umständen erregte Wärme beobachtet. Dabei zeigte sich diese Wärme bei der Entfernung im Allgemeinen nur wenig geringer, als bei der Berührung, und in einzelnen Fällen sogar etwas grösser, was um so auffälliger war, als bei der Entfernung in der Batterie ein Rückstand blieb, während bei der Berührung eine vollständige Entladung erfolgte. Ich glaube indessen, dass diese Beobachtungen zu dem obigen Schlusse noch nicht berechtigen.

Was zuerst den Umstand betrifft, dass bei der Entfernung ein Rückstand in der Batterie blieb, so darf man dessen Einfluss nicht zu hoch anschlagen. Dieser Rückstand konnte nämlich im äussersten Falle, wenn die Entfernung gleich der Schlagweite der Batterie war, ungefähr $\frac{2}{13}$ der ganzen Ladung betragen ²⁾.

Dadurch wurde aber nicht etwa die Gesamtwirkung der Entladung auch um $\frac{2}{13}$, sondern nur um $\left(\frac{2}{13}\right)^2$ oder nahe um $\frac{1}{42}$ vermindert. Die Gesamtwirkung ist nämlich nach unserem Hauptsatze gleich der Zunahme des Potentials, und das Potential ist

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 43, S. 78.

²⁾ S. Riess, Pogg. Ann. Bd. 58, S. 11.

bei einer bestimmten Batterie proportional dem Quadrate der Electricitätsmenge. Sei also die Electricitätsmenge der ganzen Ladung mit Q und die des Rückstandes mit Q_1 bezeichnet, so ist die Zunahme des Potentials:

$$W_1 - W = A (Q^2 - Q_1^2),$$

worin A eine von der Electricitätsmenge unabhängige Grösse ist, und dieses giebt, je nachdem man

$$Q_1 = 0 \text{ oder } = \frac{2}{13} Q$$

setzt:

$$W_1 - W = A Q^2 \text{ oder } = A Q^2 \left[1 - \left(\frac{2}{13} \right)^2 \right]^1).$$

Ferner müssen wir ausser demjenigen Funken, welcher durch die Entfernung der Scheiben oder Kugeln willkürlich hervorgerufen wurde, auch jene anderen betrachten, welche an sich schon mit dem Entladungsverfahren verbunden waren. Riess bewirkte die Entladungen, um sie so regelmässig wie möglich zu machen, durch einen eigens dazu construirten Apparat ²⁾, welcher so eingerichtet war, dass jedesmal *zwei* Funken übersprangen. Nun ergibt sich aus anderen Versuchen von Riess ³⁾, dass durch eine im Schliessungsbogen angebrachte Unterbrechung die Schlagweite an einer anderen Stelle vermindert wird, und folglich müssen auch im vorliegenden Falle zugleich mit der Hervorbringung des einen neuen Funkens zwischen den Scheiben oder Kugeln die beiden anderen Funken im Entladungsapparate verkürzt sein, woraus man auf eine theilweise Compensation des Arbeitsverbrauches schliessen kann. In manchen Fällen waren die beiden letzteren Funken sogar ganz verschwunden, indem „die Entladung erst bei der Berührung der Kugeln des Entladungsapparates eintrat“ ⁴⁾. Es war also *ein* Funke neu hinzugekommen, und dafür waren *zwei* früher vorhandene Funken fortgefallen, was eine Verminderung des Arbeitsverbrauches, und dem entsprechend eine Vermehrung der Wärmezeugung erwarten lässt; und in der That waren es *gerade diese* Fälle, in denen Riess eine er-

¹⁾ [Ueber den Einfluss des Rückstandes auf die Stärke der Entladung siehe den dieser Abhandlung beigefügten *Zusatz*. 1866.]

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 40, S. 389.

³⁾ Pogg. Ann. Bd. 53, S. 11.

⁴⁾ Pogg. Ann. Bd. 43, S. 79.

höhte Wärme im Schliessungsbogen beobachtete. Man sieht also, dass es zur Erklärung dieser Erscheinungen nicht nothwendig ist, die Annahme zu machen, dass die Grösse des Arbeitsverbrauches bei einem Funken sehr klein sei, und überhaupt scheinen mir die Versuche noch keinen sicheren Schluss über diese Grösse zu gestatten.

Wenn es somit wegen der in der Gesamtwirkung vorkommenden unbekanntenen Grössen unmöglich ist, eine *quantitativ genaue* Uebereinstimmung der Gleichung (21) mit dem Hauptsatze nachzuweisen, so könnte man vielleicht umgekehrt versuchen, durch die Annahme beider, und ihre Verbindung mit einander, jene unbekanntenen Grössen, oder wenigstens die Summe derselben zu bestimmen, und dazu scheint die Form der Gleichung allerdings einzuladen. Dabei muss man aber bedenken, dass man dieser Gleichung selbst, als einer empirischen Gleichung, keine absolute Genauigkeit zuschreiben darf, wie es auch die von Riess angeführten Zahlen zeigen. Er hat nämlich in zwei Versuchsreihen in den Schliessungsbogen Drähte von verschiedener Länge und Dicke eingeschaltet, wodurch sich in dem Ausdrucke auf der rechten Seite der Gleichung (21) nur die im Nenner befindliche Grösse l änderte, und hat dann jedesmal aus der beobachteten Erwärmung die Constante b bestimmt. Die so gefundenen Werthe weichen in der ersten Reihe zwischen 0,01358 und 0,01101 und in der zweiten zwischen 0,00000926 und 0,00000840¹⁾ von einander ab, und wenn diese Differenzen bei der grossen Verschiedenheit der eingeschalteten Drähte und bei der Schwierigkeit der Versuche auch nicht als bedeutend gelten können, so scheinen sie doch deshalb einige Beachtung zu verdienen, weil sich in ihnen eine gewisse Regelmässigkeit zeigt. In beiden Reihen werden nämlich mit wachsender reducirter Länge l des Drahtes die entsprechenden Werthe von b im Allgemeinen kleiner.

Wir wollen daher diesen Gegenstand hier nicht weiter verfolgen, und wenden uns nun zu dem zweiten Vergleichspunkte zwischen der Theorie und der Erfahrung, nämlich zu dem Falle, *wo der Schliessungsbogen derselbe bleibt, aber die Grösse der Batterie und der darauf angehäuften Electricitätsmenge geändert wird.*

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 43, S. 68 und 73. Der grosse Unterschied zwischen den Zahlen der ersten und zweiten Reihe beruht auf einer verschiedenen Wahl der Einheiten.

Auch hier tritt uns der eben besprochene Uebelstand wieder entgegen. Da wir nämlich einen Theil der Entladungswirkungen nicht kennen, so können wir auch nicht angeben, wie derselbe sich mit der Grösse der Batterie und der Electricitätsmenge ändert, und können daher aus der an Einer Stelle des Schliessungsbogens beobachteten Wirkung noch nicht mit Sicherheit auf die *Gesamtwirkung* schliessen. Nur in Bezug auf die in den continuirlichen Theilen des Schliessungsbogens erzeugte Wärme können wir als sicher voraussetzen, dass jede in Einem Theile beobachtete Veränderung auch in den übrigen Theilen proportional stattfindet.

Wenn nun aber der Schliessungsbogen eine grosse reducirte Länge hat, so darf man wohl annehmen, dass der grösste Theil der Gesamtwirkung zu seiner Erwärmung verwendet wird, und in diesem Falle werden also, wenn die übrigen Wirkungen auch von jener Proportionalität abweichen sollten, die dadurch entstehenden Differenzen verhältnissmässig gering sein, so dass man ohne bedeutende Ungenauigkeit die an irgend einer Stelle beobachteten Erwärmungen den entsprechenden Gesamtwirkungen proportional setzen kann.

Nun lässt sich aber die Gesamtwirkung nach den Gleichungen (18) und (19) für eine unvollständige Entladung durch

$$\frac{Q^2 - Q_1^2}{S} \cdot \text{Const.}$$

und für eine vollständige Entladung, wie sie bei den Riess'schen Versuchen stattfand, nach (18) und (20) durch

$$\frac{Q^2}{S} \cdot \text{Const.}$$

darstellen, und dieses ist gerade der Ausdruck, welchen Riess für die Erwärmung im Schliessungsbogen experimentell gefunden hat, indem die Gleichung (21) vollständig lautet ¹⁾:

$$(21 a) \quad C = \frac{a l'}{1 + b l'} \cdot \frac{Q^2}{S},$$

worin a eine Constante ist ²⁾.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 45, S. 23.

²⁾ Diese Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung wird auch schon von Helmholtz angeführt (seine Schrift S. 43), doch ist mir die Entwicklung seiner Formel nicht ganz verständlich, indem er darin eine Grösse einführt, welche er Ableitungsgrösse nennt, und von welcher er

Die bisher betrachteten Fälle bezogen sich auf die vollständige Entladung einer gewöhnlichen Batterie. Wir wollen nun noch zwei andere Fälle untersuchen, nämlich *die unvollständige Entladung einer gewöhnlichen Batterie* und *die vollständige Entladung einer Franklin'schen sogenannten Cascadenbatterie oder Flaschensäule*.

In der ersteren Beziehung besitzen wir messende Versuche von Riess¹⁾, welcher eine geladene Batterie dadurch theilweise entlud, dass er ihre beiden Belegungen mit den entsprechenden Belegungen einer anderen ungeladenen Batterie in Verbindung setzte, so dass die vorher auf der einen Batterie angehäuften Electricitäten sich nun über beide verbreiteten: Er änderte die Versuche dadurch ab, dass er beide Batterien von verschiedener Flaschenzahl nahm, und beobachtete jedesmal die Erwärmung in einem oder in beiden Verbindungsbogen. Die Flaschen jeder Batterie waren natürlich unter sich gleich, aber leider waren nicht auch die Flaschen der einen gleich denen der anderen. Als Resultat giebt er an, dass die nachfolgende „Formel sich allen beobachteten Erwärmungen an einer constanten Stelle sowohl des inneren als des äusseren Schliessungsbogens vollkommen angeschlossen“²⁾ habe:

$$(22) \quad C = \frac{a Q^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{s'}{s}\right) n s}$$

wobei ich nur zur leichteren Vergleichung mit meinen sonstigen Formeln die Buchstaben etwas anders gewählt habe, als Riess. Es bedeutet nämlich C die beobachtete Wärme, Q die angewandte Electricitätsmenge, s den Flächenraum der inneren Belegung einer Flasche der ersten Batterie und n die Anzahl dieser Flaschen, s' und n' dieselben Grössen für die andere Batterie, und endlich a eine Constante, welche für den inneren Schliessungsbogen etwas grösser genommen werden musste, als für den äusseren, was sich daraus erklären lässt, dass sich auf der inneren Belegung etwas mehr Electricität befand, als auf der äusseren.

sagt, dass sie der Fläche der Batteriebelegung proportional sei, ohne jedoch ihre Bedeutung oder den Grund dieser Proportionalität näher anzugeben.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 80, S. 214.

²⁾ A. a. O. S. 217.

Wir wollen nun diese Erwärmung mit der Zunahme des Potentials vergleichen.

Aus der Gleichung (18) ergibt sich für das Potential der ersten Batterie vor der Entladung, wenn man die Electricitätsmenge mit Q bezeichnet, und für den ganzen Flächenraum S seinen Werth ns setzt, der Ausdruck:

$$(23) \quad W = - \frac{Q^2}{ns} \cdot \frac{k}{2}.$$

Um nun zu bestimmen, wie sich die ganze Electricitätsmenge Q bei der Entladung über beide Batterien vertheilt, kennt man die Bedingung, dass auf den verbundenen Belegungen die Potentialfunctionen gleich sein müssen. Seien nach der Entladung V_1 und V_1' die Potentialfunctionen auf den inneren Belegungen, und Q_1 und Q_1' die gesuchten, auf ihnen befindlichen Electricitätsmengen, so hat man nach (17):

$$V_1 = - \frac{Q_1}{ns} k$$

$$V_1' = - \frac{Q_1'}{n's'} k',$$

worin k' dieselbe Grösse für die Flaschen der zweiten Batterie ist, wie k für die der ersten. Setzt man diese beiden Ausdrücke einander gleich, und bedenkt, dass:

$$Q_1 + Q_1' = Q$$

sein muss, so erhält man:

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_1 = \frac{\frac{ns}{k}}{\frac{ns}{k} + \frac{n's'}{k'}} Q \\ Q_1' = \frac{\frac{n's'}{k'}}{\frac{ns}{k} + \frac{n's'}{k'}} Q. \end{array} \right.$$

Hieraus ergibt sich weiter, wenn W_1 das Gesamtpotential beider Batterien nach der Entladung ist:

$$(25) \quad W_1 = \frac{1}{2}(Q_1 V_1 + Q_1' V_1') = - \frac{\frac{1}{2} Q^2}{\frac{ns}{k} + \frac{n's'}{k'}}$$

und somit erhält man als Zunahme des Potentials:

$$(26) \quad W_1 - W = \frac{\frac{1}{2} \frac{k^2}{k'} \cdot \frac{s'}{s} \cdot Q^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{k}{k'} \cdot \frac{s'}{s}\right) n s}$$

Die Grösse $\frac{1}{2} \frac{k^2}{k'} \cdot \frac{s'}{s}$ ist für die ganze Versuchsreihe constant, und man kann also schreiben:

$$(27) \quad W_1 - W = \frac{A \cdot Q^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{k}{k'} \cdot \frac{s'}{s}\right) n s}$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem von Riess für die Erwärmung gegebenen (22), so zeigt sich, dass man, um beide einander proportional zu machen, nur anzunehmen braucht, dass in den Flaschen beider Batterien, obwohl sie nicht gleich waren, doch die Grössen k und k' nahe denselben Werth hatten, und diese Annahme wird noch insbesondere dadurch gerechtfertigt, dass Riess weiterhin ¹⁾ anführt, er habe durch directe Messungen gefunden, dass bei der Verbindung die Electricität sich über beide Batterien nach dem Verhältnisse der Oberflächen vertheilte, was nach den Gleichungen (24) nur der Fall sein konnte, wenn $k = k'$ war ²⁾.

¹⁾ A. a. O. S. 220.

²⁾ Da die Grössen k und k' dem Obigen nach hauptsächlich von den *Glasdicken* beider Batterien abhängen, so schien es mir von Interesse zu sein, diese Dicken kennen zu lernen, und ich habe daher, während dieses Aufsatz schon im Drucke begriffen war, noch Hrn. Riess ersucht, eine Messung derselben anzustellen, worauf er so gut gewesen ist, mir folgende Mittheilung zu machen. In den kleinen Flaschen (denen der zweiten Batterie) variirt die Glasdicke bedeutend und ist im Mittel $1\frac{1}{2}$ pariser Linien. Die grossen Flaschen (die der ersten Batterie) hat er nicht selbst messen können, da sie oben geschlossen sind, und er hat dafür zwei überzählige Flaschen derselben Art, die zur Vorsicht mit den im Gebrauch befindlichen zu gleicher Zeit angefertigt worden sind, gemessen; das Glas ist in diesen nahe gleich und $1\frac{1}{3}$ Linien dick. Da eine *absolute* Gleichheit der Glasdicken unter den von Hrn. Riess angeführten Umständen nicht zu erwarten war, und auch durch die angenommene Gleichheit der Grössen k und k' nicht nothwendig bedingt ist, indem die letzteren ausser von der Glasdicke auch noch in einem gewissen, obwohl nur untergeordneten Grade von der Gestalt und Grösse der Flaschen, welche bei beiden Batterien verschieden sind, abhängen, so glaube ich, dass man die Uebereinstimmung der Zahlen $1\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{3}$ als genügend betrachten kann.

Riess änderte die Versuche auch dadurch ab, dass er den Schliessungsbogen verlängerte, und beobachtete die dabei stattfindende Abnahme der Wärme an einer bestimmten Stelle. Die Resultate dieser Beobachtungen stimmen im Allgemeinen mit den schon oben besprochenen überein, und wir wollen sie daher hier übergehen und ebenso einige andere in demselben Aufsätze noch angeführte Versuche.

In Bezug auf die *Cascadenbatterie* besitzen wir messende Versuche von Dove¹⁾ und Riess's²⁾. Sie besteht bekanntlich aus einer Anzahl einzelner Flaschen oder ganzer Batterien, welche isolirt und dann so unter einander verbunden sind, dass die äussere Belegung der ersten mit der inneren der zweiten, die äussere der zweiten mit der inneren der dritten u. s. f. in leitendem Zusammenhange stehen. Nur die innere Belegung der ersten und die äussere der letzten Batterie sind frei, und diese werden bei der Ladung wie die innere und äussere Belegung einer einzelnen Batterie behandelt.

Die Principien, nach welchen die Ladung einer solchen zusammengesetzten Batterie bestimmt werden muss, sind der Hauptsache nach schon von Green³⁾ angegeben. Die Electricitätsmengen, welche sich auf den beiden Belegungen der einzelnen Batterien befinden, und die entsprechenden Potentialfunctionen mögen der Reihe nach mit:

$$(28) \quad \begin{cases} Q_1, Q_1'; & Q_2, Q_2'; & Q_3, Q_3' \text{ etc.} \\ V_1, V_1'; & V_2, V_2'; & V_3, V_3' \text{ etc.} \end{cases}$$

bezeichnet werden. Da nun, wenn der inneren Belegung der ersten Batterie von einem Conductor positive Electricität zugeführt wird, die äussere Belegung dieser Batterie ihre negative Electricität nur von der inneren der zweiten erhalten kann, und diese dadurch positiv geladen wird, so hat man:

$$Q_1' = - Q_2;$$

und da ferner in zwei Körpern, welche leitend mit einander verbunden sind, die Potentialfunctionen gleich sein müssen, so hat man für dieselben beiden Belegungen:

$$V_1' = V_2,$$

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 72, S. 406.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 80, S. 849.

³⁾ *An Essay on the Application of math. Analysis to the theories of Electr. and Magn.* Art. 8.

und zwei eben solche Gleichungen gelten für jedes andere Paar verbundener Belegungen, so dass folgende Reihe von Gleichungen gegeben ist:

$$(29) \quad \begin{cases} Q_1' = -Q_2; & Q_2' = -Q_3; & Q_3' = -Q_4 \text{ etc.} \\ V_1' = V_2; & V_2' = V_3; & V_3' = V_4 \text{ etc.} \end{cases}$$

Ausserdem stehen für jede der Batterien die vier Grössen Q , Q' , V und V' in solcher Beziehung zu einander, dass durch je zwei derselben die beiden anderen bestimmt sind. Zufolge der Bemerkungen am Schlusse meines vorigen Aufsatzes ¹⁾ kann man nämlich, wenn man jene vier Grössen für eine einzelne Flasche mit q , q' , V und V' bezeichnet, die Gleichung (15), welche für den besonderen Fall, wo $V' = 0$ ist, aufgestellt wurde, unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung in Bezug auf k in folgende allgemeinere verwandeln:

$$(30) \quad V - V' = -\frac{k}{s} \cdot \frac{q - q'}{2},$$

worin man für $\frac{q - q'}{2}$ auch q oder $-q'$ schreiben kann. Ferner

hat man ganz allgemein die Gleichung:

$$(31) \quad q + q' = -(\alpha V + \beta V'),$$

worin α und β zwei positive Constanten sind, welche ebenso wie k von der Natur der Flasche abhängen, und daher im vorliegenden Falle, wo wir es nur mit gleichen Flaschen zu thun haben, durchweg denselben Werth behalten. Für eine Batterie von n Flaschen und mit den Electricitätsmengen Q und Q' gehen die beiden Gleichungen über-in:

$$(32) \quad V - V' = -\frac{k}{ns} \cdot \frac{Q - Q'}{2}$$

$$(33) \quad Q + Q' = -n(\alpha V + \beta V')^2.$$

¹⁾ [Pogg. Ann. Bd. 86, S. 204.]

²⁾ [Wenn man in den Gleichungen (49) der Einleitung (S. 91) statt M und N die Zeichen q und q' , und statt F und G die Zeichen V und V' setzt, so lauten sie:

$$(a) \quad \begin{cases} q = \frac{s}{k} (V' - V) - \alpha V' \\ q' = \left(\frac{s}{k} - \alpha\right) (V - V') - \beta V'. \end{cases}$$

Hieraus folgt:

Mittelst dieser Gleichungen in Verbindung mit den Gleichungen (29) kann man, sobald irgend zwei der Grössen (28) gegeben sind, alle übrigen bestimmen.

Die von Dove und Riess angestellten Versuche bestehen beide aus zwei verschiedenen Reihen. Bei der ersten war die Flaschenzahl in allen verbundenen Batterien gleich, aber die Anzahl der angewandten Batterien wurde geändert; bei der zweiten dagegen blieb die Anzahl der angewandten Batterien dieselbe, nämlich immer nur *zwei*, aber in jeder dieser Batterien wurde die Flaschenzahl geändert, beide Versuchsreihen bieten bei der Vergleichung mit der Theorie mancherlei Schwierigkeiten dar, diese sind aber bei der zweiten Reihe weniger erheblich, als bei der ersten, und wir wollen daher mit der Betrachtung der zweiten beginnen.

Die Anordnung der Versuche war so getroffen, dass beide Batterien isolirt, und die innere Belegung der ersten mit dem Conductor der Electricitätsmaschine, die äussere der zweiten mit einer Lane'schen Maassflasche verbunden waren. Demnach war durch die Anzahl der Funken der Maassflasche die Electricitätsmenge der zweiten äusseren Belegung gegeben, und zugleich kann man die Potentialfunction auf dieser Belegung nach dem Ueberspringen jedes Funkens gleich Null setzen, wobei nur die Potentialfunction des jedesmal in der Maassflasche bleibenden Rückstandes vernachlässigt ist.

$$(b) \quad \begin{cases} q - q' = -\frac{2s}{k}(V - V') + \alpha V - (2\alpha - \beta) V' \\ q + q' = -(\alpha V + \beta V'). \end{cases}$$

Die zweite dieser Gleichungen ist die im Texte unter (31) angeführte. Die erste unterscheidet sich von der im Texte unter (30) stehenden nur durch die Glieder αV und $(2\alpha - \beta) V'$, welche in Bezug auf k von höherer Ordnung sind, als das Glied $\frac{2s}{k}(V - V')$. Für eine aus n Flaschen bestehende Batterie hat man den Gleichungen (a) entsprechend:

$$(c) \quad \begin{cases} Q = n \frac{s}{k} (V' - V) - n \alpha V' \\ Q' = n \left(\frac{s}{k} - \alpha \right) (V - V') - n \beta V', \end{cases}$$

welche man statt der im Texte unter (32) und (33) stehenden Gleichungen anwenden kann, wenn man die Glieder höherer Ordnung in Bezug auf k nicht vernachlässigen will. 1866.]

Es sind also, wie oben gefordert wurde, zwei von den Grössen (28) bekannt, und um aus diesen die übrigen abzuleiten, kann man von der zweiten äusseren Belegung nach einander zur zweiten inneren, zur ersten äusseren und endlich zur ersten inneren fortschreiten. Man erhält auf diese Weise, wenn man die durch die Maassflasche gemessene Electricitätsmenge mit $-Q$ und die Flaschenzahlen der beiden Batterien mit n_1 und n_2 bezeichnet, und alle Glieder, welche in Bezug auf k von höherer als erster Ordnung sind, fortlässt, folgende Reihe von Ausdrücken:

$$(34) \quad \begin{cases} Q_2' = -Q & V_2' = 0 \\ Q_2 = \left(1 + \alpha \frac{k}{s}\right) Q & V_2 = -\frac{k}{n_2 s} Q \\ Q_1' = -\left(1 + \alpha \frac{k}{s}\right) Q & V_1' = -\frac{k}{n_2 s} Q \\ Q_1 = \left\{1 + \left[2\alpha + (\alpha + \beta) \frac{n_1}{n_2}\right] \frac{k}{s}\right\} Q & V_1 = -\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \frac{k}{s} Q' \end{cases}$$

Das Potential der ganzen zusammengesetzten Batterie ist nun:

$$(35) \quad W = \frac{1}{2}(Q_1 V_1 + Q_1' V_1' + Q_2 V_2 + Q_2' V_2')$$

und das giebt:

$$(36) \quad W = -\left\{1 + \left[2\alpha + (\alpha + \beta) \frac{n_1}{n_2}\right] \frac{k}{s}\right\} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \frac{k}{2s} Q^2$$

oder wenn man wieder das Glied zweiter Ordnung in Bezug auf k fortlässt:

¹⁾ [Wenn man die Werthe der Potentialfunction, anstatt sich mit Einem Gliede zu begnügen, auf je zwei Glieder entwickelt, indem man die Gleichungen (c) der vorigen Anmerkung benutzet, so erhält man folgende Ausdrücke:

$$\begin{aligned} V_2' &= 0 \\ V_2 &= -\left(1 + \alpha \frac{k}{s}\right) \frac{k}{n_2 s} Q \\ V_1' &= -\left(1 + \alpha \frac{k}{s}\right) \frac{k}{n_2 s} Q \\ V_1 &= -\left\{1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \left[2\alpha + (\alpha + \beta) \frac{n_1}{n_2}\right] \frac{k}{s}\right\} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \frac{k}{s} Q \end{aligned}$$

1866.]

²⁾ [Diese Gleichung ist durch diejenige zu ersetzen, welche man erhält, wenn man für V_1 statt des im Texte unter (34) gegebenen Ausdruckes den

$$(37) \quad W = - \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{k}{2s} Q^2.$$

Da nach der Entladung das Potential Null ist, so ist — W die bei der Entladung stattfindende Zunahme des Potentials, und wenn wir wieder, wie früher, annehmen, dass unter sonst gleichen Umständen die Erwärmung an einer einzelnen Stelle des Schliessungsbogens der Gesamtwirkung proportional sei, so können wir schreiben:

$$(38) \quad C = A \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{Q^2}{2s},$$

worin C die erzeugte Wärme und A eine Constante ist.

Vergleichen wir diese Formel mit den Beobachtungsergebnissen, so finden wir zunächst die Proportionalität der erzeugten Wärme mit dem Quadrate der angewandten Electricitätsmenge auch hier, wie in allen anderen Fällen, bestätigt. Was aber die Abhängigkeit der Wärme von den Flaschenzahlen n_1 und n_2 betrifft, so giebt Dove dafür eine andere Formel. Bezeichnen wir nämlich die ganzen Flächenräume der Belegungen der beiden Batterien, also $n_1 s$ und $n_2 s$, mit S_1 und S_2 , so geht (38) über in:

$$(39) \quad C = A \cdot \left(\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} \right) \frac{Q^2}{2},$$

und statt dessen giebt Dove die Formel:

$$(40) \quad C = A \cdot \frac{Q^2}{\sqrt{S_1 \cdot S_2}} \text{)}.$$

Die von ihm mitgetheilten Versuchsergebnisse schliessen sich auch sehr gut seiner Formel an, dagegen stimmen die späteren Versuche von Riess besser mit der meinigen, wie die nachstehenden Tabellen zeigen.

Es wurde nämlich von beiden Beobachtern ²⁾ ein Mal n_2 constant gelassen und n_1 so geändert, dass nach einander

in der vorigen Anmerkung gegebenen vollständigeren Ausdruck anwendet. Die so verbesserte Gleichung lautet:

$$W = - \left\{ 1 + \frac{n_1 + 2n_2}{n_1 + n_2} \left[2\alpha + (\alpha + \beta) \frac{n_1}{n_2} \right] \frac{k}{s} \right\} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{k}{2s} Q^2.$$

Auf die folgenden Gleichungen, in welchen nur das Glied erster Ordnung in Bezug auf k berücksichtigt ist, hat diese Veränderung keinen Einfluss. 1866.]

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 72, S. 419.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 72, S. 417 und Bd. 80, S. 356.

Mechanisches Aequivalent einer electr. Entladung. 129

$$n_1 = n_2, = 2 n_2, = 3 n_2 \text{ und } = 4 n_2,$$

war; ein anderes Mal wurde n_1 constant gelassen und n_2 so geändert, dass nach einander

$$n_2 = n_1, = 2 n_1, = 3 n_1 \text{ und } = 4 n_1$$

war. Um die Resultate besser vergleichen zu können, habe ich in beiden Fällen die Erwärmung, welche bei dem ersten Versuche, wo $n_1 = n_2$ war, beobachtet wurde, als Einheit genommen, und darauf die übrigen Erwärmungen reducirt. Bei Riess, welcher jedesmal zwei Beobachtungswerthe anführt, habe ich die Mittelzahlen genommen.

(I.) n_1 veränderlich, n_2 constant.

n_1	Erwärmungen			
	berechnet		beobachtet	
	nach Dove's Formel.	nach Formel 39.	von Dove.	von Riess.
n_2	1	1	1	1
$2 n_2$	0,71	0,75	0,72	0,76
$3 n_2$	0,58	0,67	0,59	0,69
$4 n_2$	0,50	0,63	0,51	0,66

(II.) n_2 veränderlich, n_1 constant.

n_2	Erwärmungen			
	berechnet		beobachtet	
	nach Dove's Formel.	nach Formel 39.	von Dove.	von Riess.
n_1	1	1	1	1
$2 n_1$	0,71	0,75	0,71	0,78
$3 n_1$	0,58	0,67	0,60	0,72
$4 n_1$	0,50	0,63	0,50	0,68

Man sieht, dass in der ersten Tabelle zwischen den Zahlen der dritten und fünften Columne eine genügende Uebereinstim-

mung stattfindet. In der zweiten Tabelle sind die Differenzen allerdings bedeutender, wenn man aber bedenkt, wie schwierig es sein würde, die in der theoretischen Formel vorausgesetzten Bedingungen, besonders die der vollkommenen Isolation, genau zu erfüllen, und dass auch selbst für diesen Fall die Formel nur als eine angenähert richtige aufgestellt ist, so wird man auch diese Differenzen nicht für die Theorie bedenklich finden, und dabei muss noch bemerkt werden, dass alle Zahlen der fünften Columnne grösser sind, als die Ergebnisse meiner Formel, während sie, um sich der Dove'schen Formel zu nähern, kleiner sein müssten.

Weniger geeignet zu einer genauen Vergleichung mit der Theorie ist die erste der oben erwähnten Versuchsreihen. Bei dieser wurden 3 oder 4 gleiche Batterien oder einzelne Flaschen als Elemente angewandt, welche bei der Ladung immer alle zu einer Cascadenbatterie vereinigt waren. Die Entladung wurde dann aber entweder an der ersten allein, oder an der ersten und zweiten zusammen u. s. f. vorgenommen, und dabei jedesmal die Erwärmung im Schliessungsbogen beobachtet.

Hierbei treten nun einige Uebelstände hervor, welche zwar auch bei den früheren Versuchen nicht ganz fehlten, aber doch dort nicht so einflussreich sein konnten, als hier. Darunter ist besonders der hervorzuheben, dass durch jede bei der Entladung neu hinzugenommene Batterie auch der Schliessungsbogen verlängert wird. In der vorher betrachteten Versuchsreihe wurden nämlich bei der Vermehrung der Flaschen einer Batterie die neuen Flaschen *neben* den schon vorhandenen eingeschaltet, und wenn daher auch durch sie und ihre Verbindungsdrähte das unter der Einwirkung der Electricität stehende Körpersystem vergrössert wurde, so war diese Vergrösserung doch nicht als eine für sich bestehende *Verlängerung* des Schliessungsbogens zu rechnen, und ich habe deshalb diesen Umstand vorher unberücksichtigt gelassen, ebenso wie den ähnlichen früher bei der Vermehrung der Flaschen einer einzelnen Batterie. Bei der jetzt betrachteten Versuchsreihe dagegen ist jede neu hinzugenommene Batterie *hinter* den anderen eingeschaltet, so dass der zu ihr führende Zwischendraht und ihre beiden Belegungen selbständige Theile des Schliessungsbogens bilden.

Hieraus folgt, dass die Annahme, welche wir früher bei *gleichbleibendem* Schliessungsbogen gemacht haben, dass die Wärme-

erregung an einer einzelnen Stelle der Gesamtwirkung proportional sei, auf den Fall, wo die letztere durch Vermehrung der Elemente einer Cascadenbatterie vergrössert wird, nicht angewandt werden darf, sondern dass in diesem Falle das Verhältniss der beobachteten Wärmeerregungen ein etwas geringeres sein muss. Da sich nun aus den obigen Gleichungen die Gesamtwirkung oder die Zunahme des Potentials, unter Vernachlässigung aller Glieder von höherer als erster Ordnung in Bezug auf k , der Anzahl der zusammen entladenen Elemente proportional ergibt,¹⁾ so muss man von einem in dem Schliessungsbogen befindlichen

¹⁾ [Wenn man bei der Bestimmung der auf den Belegungen befindlichen Electricitätsmengen sich auf das erste Glied, welches in Bezug auf k von der niedrigsten Ordnung ist, beschränkt, so kann man bei jeder der Batterien, welche die Elemente der Cascadenbatterie bilden, die auf den beiden Belegungen befindlichen Electricitätsmengen als unter einander gleich und entgegengesetzt betrachten. Daraus folgt unter Berücksichtigung der Gleichungen (29) weiter, dass alle Electricitätsmengen, welche sich auf den Belegungen jener Batterien befinden als gleich gross und den Vorzeichen nach abwechselnd entgegengesetzt anzusehen sind, und daher sämmtlich durch $\pm Q$ bezeichnet werden können. Was ferner die Potentialniveaux der verschiedenen Belegungen betrifft, so kann man diese, wenn man sich wieder auf das erste Glied beschränkt, im vorliegenden Falle, wo alle Batterien gleich sind, ebenfalls sehr einfach ausdrücken. Wenn man die Gesamtfäche einer Belegung mit S bezeichnet, so erhält man, indem man mit der letzten äusseren Belegung anfängt, der Reihe nach folgende Werthe:

$$0, \quad -\frac{Q}{S}k; \quad -\frac{Q}{S}k, \quad -2\frac{Q}{S}k; \quad -2\frac{Q}{S}k, \quad -3\frac{Q}{S}k \text{ etc.}$$

Will man nun für die geladene Cascadenbatterie das Potential bilden, so kann man zunächst für jede einzelne der verbundenen Batterien das Potential bilden, indem man die auf ihren beiden Belegungen befindlichen Electricitätsmengen mit den betreffenden Potentialniveaux multiplicirt, die dadurch entstehenden beiden Producte addirt, und die Summe noch mit dem Factor $\frac{1}{2}$ versieht. Dadurch erhält man für alle Batterien den gemeinsamen Werth $-\frac{Q^2}{S} \cdot \frac{k}{2}$. Da nun das Gesamtpotential mehrerer zur Cascadenbatterie verbundener Batterien gleich der Summe der Potentiale der einzelnen Batterien ist, so ergeben sich, je nachdem die angewandte Batterie aus 1, 2, 3 etc. Elementen besteht, folgende Werthe ihres Gesamtpotentials:

$$-\frac{Q^2}{S} \cdot \frac{k}{2}; \quad -2\frac{Q^2}{S} \cdot \frac{k}{2}; \quad -3\frac{Q^2}{S} \cdot \frac{k}{2} \text{ etc.}$$

Bei der Entladung wird das Potential gleich Null, und die Zunahme des Potentials ist somit, wie es im Texte gesagt wurde, proportional der Anzahl der Elemente. 1866.]

electricischen Thermometer bei stufenweiser Vermehrung der Elemente Anzeigen erwarten, die etwas hinter den auf einander folgenden ganzen Zahlen zurückbleiben.

In den von Dove ¹⁾ mitgetheilten Versuchen tritt dieser Unterschied zwar nicht hervor, indem er bei vier Batterien für die Erwärmungen gerade die Zahlen 1, 2, 3 und 4 anführt. Die Versuche von Riess ²⁾ dagegen zeigen sogar eine ziemlich bedeutende Abweichung, indem bei vier Flaschen die Zahlen, statt von 1 bis 4, immer nur von 1 bis etwa 3, und bei drei Batterien, statt von 1 bis 3, nur von 1 bis 2,5 wachsen. Ein bestimmtes Gesetz lässt sich über diese Zahlenreihe natürlich nicht aufstellen, indem dieselbe sehr von der Beschaffenheit der angewandten Batterien und der Zwischenverbindungen abhängen muss.

Die Richtigkeit der im Vorigen gemachten Annahme, dass jede Verbindung je zweier Elemente als ein selbständiger Theil des Schliessungsbogens zu betrachten sei, ergibt sich übrigens noch insbesondere daraus, dass nach den Beobachtungen beider Physiker die Erwärmung in diesen Zwischendrähten nahe ebenso stattfindet, wie im Hauptschliessungsbogen, und dass durch die Einschaltung eines schlechten Leiters in eine der Zwischenverbindungen die Erwärmung irgend einer Stelle des Hauptbogens nahe ebenso vermindert wird, als wenn jener Leiter in den Hauptbogen selbst eingeschaltet wäre.

Dove scheint den Umstand, dass bei vier Batterien vier Verbindungsdrähte vorhanden sind, und in jedem derselben eine grössere Wärmeerregung beobachtet werden kann, als in dem einen Verbindungsdrahte einer einzelnen Batterie, anders gedeutet zu haben, als es oben geschehen ist. Nachdem er davon gesprochen hat, dass er bei vier Batterien eine sechzehnmal so grosse Schlagweite gefunden habe, als bei Einer, dass aber, wenn man gleichzeitig in zwei Verbindungsdrähten den Zusammenhang der Batterien unterbrach, die Summe beider Schlagweiten sich noch kleiner ergab, als die einer einzigen Unterbrechung in einem Draht, fährt er fort: ³⁾ „Während die Wärmeerregung bei einer combinirten Batterie in jedem der vier Verbindungsdrähte die vierfache ist, bezieht sich die

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 72, S. 408.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 80, S. 351.

³⁾ Pogg. Ann. Bd. 72, S. 415.

sechzehnfache Schlagweite daher nur auf die Gesamtheit der die Schliessung als ein Ganzes vermittelnden Drähte.“ Hierbei scheint die Ansicht zu Grunde zu liegen, dass *in den vier Drähten zusammen die sechzehnfache Wärme erregt werde*. Noch deutlicher, obwohl ohne die bestimmten Zahlen, spricht sich diese Ansicht noch an einer anderen Stelle aus, wo davon die Rede ist, dass sich durch die Entladung einer Cascadenbatterie um so grössere Drahtlängen schmelzen lassen, je mehr Elemente man bei der Entladung zusammengenommen hat. Es heisst nämlich da zum Schluss¹⁾: „Da nun dieselbe Steigerung in den Zwischendrähten stattfindet, wenn die Zahl der combinirten Batterien allmählig vermehrt wird, so können bei vier Batterien vier Drahtlängen gleichzeitig geschmolzen werden, welche, jede einzeln, grösser sind als die bei einer Batterie schmelzbare.“

Ganz abgesehen davon, ob Dove selbst bei diesen Aussprüchen jene Ansicht wirklich gehabt habe, oder nicht, so kann sie doch jedenfalls bei den Lesern seines Aufsatzes leicht entstehen, und da sie, wenn sie richtig wäre, der vorstehenden Theorie widersprechen würde, so glaube ich hier einige Worte darüber sagen zu müssen.

Die gesammte Wärmeerregung kann nicht grösser sein, als die bei der Entladung stattfindende Zunahme des Potentials, und diese ist, wie schon erwähnt, bei vier Batterien ungefähr viermal und nicht sechzehnmal so gross, als bei Einer. Wenn man nun ein electricisches Luftthermometer, dessen Draht eine grosse reducirte Länge hat, der Reihe nach in jedem der vier Verbindungsbogen einschaltet, so wird man allerdings jedesmal eine Wärmeerregung bemerken, welche sich unter günstigen Umständen der vierfachen von der, welche eine einzelne Batterie hervorbringen würde, wenigstens nähert. Dieses wird aber nicht mehr stattfinden, wenn man in allen vier Verbindungsbogen zugleich solche Thermometer einschaltet, indem dann die Gesamtwirkung, welche vorher zum grossen Theile in dem einen Thermometer concentrirt war, sich über alle vier verbreitet. Dasselbe ergiebt sich auch unmittelbar aus der schon angeführten Beobachtung, dass ein in Einer Verbindung ein-

¹⁾ A. a. O. S. 412.

geschalteter schlechter Leiter die Wärmeerregung auch in den anderen Verbindungen vermindert. Hiernach muss nämlich bei vier gleichzeitig eingeschalteten Thermometern die Erwärmung in jedem einzelnen viel geringer sein, als wenn dieses allein vorhanden wäre, indem die drei anderen durch ihren Leitungswiderstand die Wirkung des Stromes schwächen; und dasselbe wird natürlich auch bei vier zum Schmelzen eingeschalteten Drähten der Fall sein.

Fassen wir nun das Ergebniss aller bisher untersuchten Fälle zusammen, so sind die meisten derselben allerdings zu complicirt, um eine ganz strenge Vergleichung mit der Theorie zuzulassen; so weit aber die Vergleichung möglich war, ist sie immer zu Gunsten des Hauptsatzes ausgefallen, und mir ist auch sonst keine experimentell feststehende Thatsache bekannt, welche gegen diesen Satz spräche. Ich glaube daher, dass man denselben, sofern er dessen neben seiner theoretischen Begründung überhaupt noch bedarf, auch durch die Erfahrung als bestätigt ansehen kann.

ZUSATZ ZU ABHANDLUNG X. (1866.)

Ueber die in der isolirenden Zwischenschicht einer Franklin'schen Tafel oder Leidener Flasche bei der Ladung stattfindende innere Zustandsänderung und über deren Einfluss auf die Entladungserscheinungen.

In der vorstehenden Abhandlung ist die Glasschicht, welche die beiden Belegungen einer Leidener Flasche von einander trennt, einfach als eine vollkommen isolirende Schicht betrachtet, deren electricischer Zustand sich durch die Einwirkung der auf den Belegungen befindlichen Electricität nicht ändert, und die daher auch keine electricische Gegenwirkung ausüben kann. Nun muss man aber aus der bekannten Erscheinung der Rückstandbildung schliessen, dass diese Voraussetzung nicht ganz erfüllt ist, sondern dass die isolirende Zwischenschicht auch in ihrem Inneren irgend eine Zustandsänderung erleidet, in Folge deren sie selbst befähigt wird, eine eigenthümliche electricische Wirkung auf die Belegungen auszuüben. Es wird daher zweckmässig sein, diese Wirkung hier näher zu betrachten, um zu sehen, welche Aenderungen sie etwa in den vorstehenden Formeln erforderlich macht.

Ich werde bei dieser Betrachtung die isolirende Zwischenschicht der Kürze wegen *Glasschicht* nennen, wobei aber zu bemerken ist, dass das Gesagte nicht bloss vom Glase, sondern in entsprechender Weise auch von den anderen isolirenden Stoffen gelten soll.

Ueber die Art der Zustandsänderung des Glases hat man sich noch nicht geeinigt. Von Einigen wird angenommen, dass sie darin bestehe, dass die Electricität von den Belegungen nach und nach in das Glas eindringe. Andere nehmen an, dass die auf den Belegungen be-

fündliche Electricität nur durch Influenz auf das Innere des Glases wirke und dort einen polaren Zustand hervorrufe, der dann wieder auf die Belegungen zurückwirken könne.

Die Entstehung dieser Polarität kann man sich aber noch in verschiedenen Weisen vorstellen. Erstens kann man sich denken, dass das Glas, während es im Ganzen ein Nichtleiter sei, doch kleine Körperchen enthalte, welche etwas leitend seien. In diesen Körperchen trete durch Influenz eine Scheidung der Electricitäten ein, wodurch die Körperchen nach der Seite der positiv geladenen Belegung negativ electricisch, und nach der Seite der negativ geladenen Belegung positiv electricisch werden. Bei der Bestimmung des electricischen Zustandes, welchen ein solches leitendes Körpertheilchen annehmen würde, muss man natürlich nicht bloss die unmittelbare Wirkung der auf den Belegungen befindlichen Electricität in Betracht ziehen, sondern auch die Wirkung, welche die übrigen gleichfalls electricisch polar gewordenen Körpertheilchen auf das betrachtete Körpertheilchen ausüben.

Zweitens kann man sich vorstellen, die betreffenden Körpertheilchen seien schon im natürlichen Zustande des Glases, bevor es noch von Aussen her eine electricische Einwirkung erleidet, electricisch polar, aber die Lagerung der Theilchen sei ganz unregelmässig, so dass die positiven und negativen Pole in gleicher Weise nach allen Seiten gerichtet seien, und daher eine gemeinsame Wirkung der Theilchen in einem bestimmten Sinne unmöglich sei. Wenn aber das Glas irgend einer electricischen Kraft unterworfen werde, so werden dadurch die Theilchen einigermaassen gerichtet, so dass die positiven Pole vorwiegend nach der einen und die negativen Pole nach der anderen Seite gekehrt seien, wodurch natürlich eine gemeinsame Wirkung ermöglicht wird. Diese gleichmässige Richtung der Theilchen trete um so vollständiger und allgemeiner ein, je stärker die einwirkende electricische Kraft sei.

Ueber die Kräfte, welche bei dem zuletzt erwähnten Vorgange, nämlich bei der Richtung der vorher unregelmässig gelagerten electricisch polaren Theilchen ins Spiel kommen, kann man wiederum zwei verschiedene Annahmen machen. Man kann annehmen, dass die Theilchen durch die Cohäsion in solcher Weise in ihrer ursprünglichen Lage festgehalten werden, dass durch eine Drehung eines Theilchens eine elastische Gegenkraft entstehe, welche das Theilchen wieder in seine ursprüngliche Lage zurückzubringen suche, und dass diese Gegenkraft, wie andere elastische Kräfte, mit der Grösse der Drehung wachse. Oder man kann annehmen, der Widerstand, den die Cohäsion der Drehung der Theilchen entgegensetzt, sei nur ein passiver Widerstand von der Art einer starken Reibung, so dass daraus keine Kraft hervorgehe, welche die Theilchen wieder in ihre frühere Lage zurückzubringen suche. In diesem Falle würde die einzige Kraft, welche dieses zu be-

wirken suchte, aus der gegenseitigen electricischen Einwirkung der gerichteten electricisch polaren Theilchen entstehen.

Ueber die Hauptfrage, ob der Rückstand dadurch entsteht, dass die auf den Belegungen befindliche Electricität theilweise in das Glas eingedrungen ist, oder dadurch, dass diese Electricität durch Influenz einen polaren Zustand im Inneren des Glases hervorgerufen hat, haben sich in neuerer Zeit Kohlrausch und von Bezold ausgesprochen.

Kohlrausch, welcher im 91. Bande von Pogg. Ann. eine mit vieler Sorgfalt und Umsicht ausgeführte Reihe von messenden Versuchen über die Rückstandbildung veröffentlicht hat, spricht als Ergebniss derselben die Ansicht aus, dass die Entstehung des Rückstandes nothwendig auf eine durch Influenz im Inneren des Glases hervorgerufene Polarität schliessen lasse.

Dass ein solcher innerer Zustand des Glases, wie man ihn erhält, wenn man annimmt, dass entweder kleine Theilchen des Glases durch Influenz electricisch polar gemacht werden, oder Theilchen, die schon vorher electricisch polar, aber unregelmässig gelagert waren, gleichmässig gerichtet werden, in der That eine Rückstandbildung zur Folge haben muss, davon kann man sich durch einfache Betrachtungen leicht überzeugen.

Wir wollen die beiden Belegungen, welche wir uns der Einfachheit wegen als *die einander ganz gleichen Belegungen einer Franklin'schen Tafel* denken wollen, *A* und *B* nennen, und annehmen, *A* sei positiv und *B* negativ geladen, wobei vorausgesetzt werden möge, dass beide Belegungen isolirt und mit gleichen Electricitätsmengen $+Q$ und $-Q$ geladen seien. Die Potentialniveaux, auf welche die Belegungen durch diese Electricitätsmengen gebracht werden würden, wenn die Glasschicht einfach als Isolator ohne innere Veränderung wirkte, seien mit $-V$ und $+V$ bezeichnet.

Wenn nun ein polarer Zustand im Glase entsteht, in der Art, dass electricisch polare Theilchen ihre negativen Pole nach der Seite von *A* und ihre positiven Pole nach der Seite von *B* wenden, so würde durch diese im Inneren des Glases getrennten Electricitäten, wenn sie für sich allein wirkten, die Belegung *A* auf ein positives und die Belegung *B* auf ein negatives Potentialniveau gebracht werden, welche mit $+V_1$ und $-V_1$ bezeichnet werden mögen, wobei zu bemerken ist, dass V_1 jedenfalls kleiner als V ist. Die Potentialniveaux, welche unter diesen Umständen auf den Belegungen wirklich stattfinden, und welche der Gesamtwirkung aller getrennten Electricitäten (sowohl der auf den Belegungen selbst, als auch der auf den polaren Glastheilchen befindlichen) entsprechen, sind somit $-(V - V_1)$ und $+(V - V_1)$.

Nun wollen wir annehmen, die beiden Belegungen werden für einen Moment unter einander in leitende Verbindung gesetzt und dadurch entladen. Dabei wollen wir voraussetzen, dass der innere Zustand des

Glases sich nicht plötzlich, sondern nur allmähig ändern könne. Bei der Vorstellungsart, dass die Scheidung der Electricitäten in den Glastheilchen erst durch die Einwirkung der auf den Belegungen befindlichen Electricitäten veranlasst werde, kann man sich denken, dass die betreffenden Glastheilchen die Electricität so schlecht leiten, dass die Wiedervereinigung der getrennten Electricitäten nach dem Aufhören der fremden Kraft nur langsam geschehen könne. Bei der anderen Vorstellungsart, dass die Glastheilchen schon ursprünglich electricisch polar seien, aber erst durch die Kraft, welche von der auf den Belegungen befindlichen Electricität ausgeht, mehr oder weniger gleichmässig gerichtet werden, kann man sich denken, dass die Theilchen im Glase so schwer beweglich seien, dass sie nach dem Aufhören der Kraft nur langsam in ihre früheren Richtungen zurückkehren können.

Wenn nun die Belegungen nur für eine so kurze Zeit leitend verbunden werden, dass während derselben der innere Zustand des Glases sich nicht merklich ändern kann, so muss dadurch eine von diesem inneren Zustande abhängige Electricitätsvertheilung auf den Belegungen entstehen. Durch die leitende Verbindung müssen sich nämlich die Potentialniveaux der beiden Belegungen ausgleichen, so dass die Belegungen auf das gemeinsame Potentialniveau Null kommen. Dieses Resultat würde aber nicht eintreten, wenn die auf den Belegungen befindlichen Electricitätsmengen $+ Q$ und $- Q$ sich vollständig vereinigten, sondern in diesem Falle würden die Potentialniveaux der Belegungen wegen des noch bestehenden polaren Zustandes des Glases über Null hinausgehen und $+ V_1$ und $- V_1$ werden. Es müssen vielmehr, wenn die Potentialniveaux nur gerade Null werden sollen, auf den Belegungen noch Electricitätsmengen zurückbleiben, welche für sich allein die Potentialniveaux $- V_1$ und $+ V_1$ verursachen würden, welche den durch den polaren Zustand des Glases verursachten gleich und entgegengesetzt sind. Die dazu nöthigen Electricitätsmengen mögen $+ Q_1$ und $- Q_1$ heissen.

Wenn dann nach der Entladung die Franklin'sche Tafel eine Zeit lang sich selbst überlassen wird, so wird, weil die Kraft, welche von den Belegungen aus auf das Glas wirkt, in dem Verhältnisse geringer geworden ist, wie Q_1 kleiner ist, als Q , auch die innere Polarität des Glases abnehmen, und zwar soweit, bis die noch übrige Polarität dieselbe ist, wie die, welche die jetzt noch auf den Belegungen befindlichen Electricitätsmengen hervorrufen würden. Die durch den übrig gebliebenen polaren Zustand des Glases für sich allein verursachten Potentialniveaux der Belegungen mögen $+ V_2$ und $- V_2$ heissen, dann sind die jetzt wirklich stattfindenden, allen getrennten Electricitäten entsprechenden Potentialniveaux $-(V_1 - V_2)$ und $+(V_1 - V_2)$.

Bringt man nun wieder die beiden Belegungen für einen Augenblick unter einander in leitende Verbindung, und veranlasst dadurch eine Entladung, durch welche die beiden Belegungen auf das Potentialniveau Null kommen, so bleiben auf den Belegungen noch kleine Electricitätsmengen zurück, welche, dem Vorigen entsprechend, mit $+ Q_2$ und $- Q_2$ zu bezeichnen sind.

In derselben Weise kann man die Betrachtungen weiter fortsetzen, und erhält dadurch die ganze Reihe der aufeinanderfolgenden, an Stärke abnehmenden Rückstände, welche in der Wirklichkeit beobachtet werden.

Von Bezold, welcher neben anderen auf die Electricität bezüglichen sehr schätzbaren Arbeiten auch die Frage der Rückstandbildung nach Kohlrausch wieder aufgenommen hat¹⁾, gelangt zu dem entgegengesetzten Schlusse, dass der Rückstand aus einem wirklichen Eindringen der ursprünglich auf den Belegungen befindlichen Electricität in das Glas zu erklären sei.

Ich muss aber gestehen, dass seine Schlüsse mich nicht überzeugt haben. Insbesondere scheint es mir, als ob er gerade über die wesentlichste Frage etwas zu kurz hinweggegangen sei, nämlich über die, ob sich überhaupt aus dem Eindringen der Electricität die Entstehung eines Rückstandes, welcher nach einiger Zeit wieder hervortritt, und eine der ursprünglichen Ladung gleichartige und nur der Stärke nach geringere Ladung bildet, erklären lasse. Er sagt darüber²⁾:

„Nach stattgehabter Entladung ist man durchaus nicht genöthigt, anzunehmen, dass die Glastheilchen vermöge einer ihnen eigenen Repulsivkraft die Electricitäten wieder herauspressen, sondern man braucht sich nur zu denken, dass die jetzt auf den Platten abgelagerten Electricitätsmengen entgegengesetzter Art, welche dazu verwandt wurden, den Potentialwerth auf 0 zu bringen, auch wieder nach demselben Gesetze eindringen, so dass für das Wiederauftreten ganz dieselben Formeln Geltung hätten, welche sich aus der anderen Hypothese ergeben.“

Diesem Ausspruche kann ich mich nicht anschliessen, sondern glaube, dass sich aus dem Eindringen der Electricität die Entstehung einer nach der Entladung von selbst wieder auftretenden gleichartigen Ladung nicht erklären lässt.

Wir wollen uns denken, die Franklin'sche Tafel mit den Belegungen A und B sei ursprünglich mit den Electricitätsmengen $+ Q$ und $- Q$ geladen, und von diesen seien nach Verlauf einiger Zeit gewisse Theile in das etwas leitende Glas eingedrungen. Legen wir durch die Glasschicht eine den Belegungen parallele Mittelebene, welche die Schicht in zwei Hälften theilt, so wird sich alle eingedrungene positive Electri-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. CXIV, S. 404 und Bd. CXXV, S. 132.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. CXIV, S. 425.

cität, welche sich nicht etwa schon mit entgegenkommender negativer Electricität vereinigt hat, in der nach *A* zu liegenden Hälfte, und alle noch getrennt vorhandene negative Electricität in der nach *B* zu liegenden Hälfte befinden. Diese in den beiden Hälften befindlichen noch getrennten Electricitätsmengen mögen $+q$ und $-q$ heissen.

Wenn nun die beiden Belegungen für einen Augenblick leitend mit einander verbunden werden, so dass die beiden Potentialniveaux sich zu Null ausgleichen, während die im Glase befindlichen Electricitäten ihre vorher angenommenen Lagen nicht merklich ändern, so muss sich dabei auf die Belegung *A*, in deren Nähe sich die innere positive Electricität befindet, etwas negative Electricität, und auf die Belegung *B*, in deren Nähe sich die innere negative Electricität befindet, etwas positive Electricität begeben. Diese beiden jetzt auf *A* und *B* gelagerten Electricitätsmengen, welche ihren absoluten Werthen nach natürlich kleiner sind, als jene inneren Electricitätsmengen, mögen mit $-q_1$ und $+q_1$ bezeichnet werden.

Wird dann nach der Entladung die Franklin'sche Tafel sich selbst überlassen, so werden im Glase wieder Electricitätsbewegungen stattfinden, und zwar so, dass jedes Electricitätstheilchen sich nach der Seite bewegt, nach welcher an der betreffenden Stelle die aus allen electrischen Kräften resultirende Gesamtkraft gerichtet ist. Betrachten wir nun die Electricitätsmenge $+q$, welche sich in der nach *A* zu liegenden Hälfte der Schicht befindet, so wird ein Theil dieser Electricitätsmenge auch jetzt noch nach innen gehen, indem er der Anziehung folgt, welche die in der anderen Hälfte der Schicht befindliche negative Electricität auf ihn ausübt. Ein anderer Theil dagegen wird der Anziehung folgen, welche die jetzt auf der Belegung *A* befindliche Electricitätsmenge $-q_1$ auf ihn ausübt, und wird somit nach aussen gehen. Ebenso muss die in der anderen Hälfte befindliche Electricitätsmenge $-q$ sich verhalten. Auf diese Weise wird sowohl in der Mitte der Schicht, als auch in der Nähe der Belegungen eine allmälige Vereinigung entgegengesetzter Electricitäten stattfinden und der Zustand der Franklin'schen Tafel wird sich immer mehr dem vollkommen unelectrischen nähern.

Wie aber unter diesen Umständen auf die Belegung *A*, wo sich unmittelbar nach der Entladung negative Electricität befand, nachträglich wieder getrennte positive Electricität gelangen soll (was man doch zur Erklärung des Rückstandes annehmen müsste), kann ich nicht einsehen.

Dass ein Eindringen der Electricität in das Glas stattfinden kann, bestreite ich keinen Augenblick, nur glaube ich nicht, dass die Rückstandbildung daraus erklärt werden kann. Vielmehr bin ich der Ansicht, dass ein solches Eindringen, wenn es stattfindet, im Wesentlichen

nur denselben Erfolg haben kann, wie die durch andere Mängel der Isolation verursachten Electricitätsverluste, nämlich allmälige Schwächung der disponibeln Ladung ohne nachträglichen Ersatz.

Auch ist zu bemerken, dass die messenden Versuche, welche von Bezdol ausgeführt hat, sich nicht sowohl auf die Bildung des Rückstandes, als vielmehr auf die allmälige Abnahme der disponibeln Ladung beziehen.

Ich halte daher in Bezug auf die Rückstandbildung die von Kohlrausch ausgesprochene Ansicht, wenigstens in ihrer allgemeinsten Form, für richtig. In dieser Form kann man sie etwa so aussprechen. Durch Influenz der auf den Belegungen befindlichen Electricitäten entsteht irgend eine Zustandsänderung im Inneren des Glases, welche bewirkt, dass die Potentialniveaudifferenz der Belegungen abnimmt, und dass im Momente der Entladung ein Theil der auf den Belegungen befindlichen Electricitäten festgehalten wird. Nach der Entladung wird jene innere Veränderung zum Theil wieder rückgängig, und dadurch wird von den vorher auf den Belegungen festgehaltenen Electricitätsmengen der grösste Theil wieder frei und es entsteht abermals eine Potentialniveaudifferenz von derselben Art, wie die ursprüngliche, wodurch eine zweite, wenn auch bedeutend schwächere, Entladung möglich wird. Dieser kann aus denselben Gründen eine dritte folgen, u. s. w.

Zur Aufstellung einer ganz speciellen Theorie der im Inneren des Glases eintretenden Zustandsänderung scheinen mir die bis jetzt vorhandenen Beobachtungsdata noch nicht den nöthigen Grad von Vollständigkeit und Zuverlässigkeit zu besitzen. Indessen glaube ich doch, dass es nicht ohne Interesse sein wird, wenn ich hier unter Voraussetzung einer bestimmten Hypothese eine kleine Rechnung anstelle, um zu zeigen, von welcher Art der Einfluss ist, den die Rückstandbildung auf die Resultate der vorstehenden Abhandlung haben kann.

Ich will dazu die Hypothese wählen, dass sich im Inneren des Glases Körperchen befinden, welche etwas leitend sind, welche aber von einander durch nichtleitende Zwischenräume getrennt werden, so dass die Electricität sich nur innerhalb der einzelnen Körperchen bewegen, aber nicht von einem zum anderen übergehen kann.

Wenn man bei der anderen oben erwähnten Hypothese, dass die Glastheilchen schon im Voraus electricisch polar sind, und durch die von den Belegungen ausgehende Kraft nur gerichtet werden, die Nebenannahme macht, dass durch die Ablenkung eines Theilchens aus seiner ursprünglichen Lage eine elastische Gegenkraft entstehe, welche das Theilchen wieder in die frühere Lage zurückzubringen suche, und wenn man ferner voraussetzt, dass sowohl die durch die Richtung der Theilchen entstehende Polarität des Glases, als auch die dadurch hervorgerufene elastische Gegenkraft der von den Belegungen aus wirkenden Kraft

proportional sei, so kann man die Ergebnisse der ersten Hypothese auch als für diese zweite Hypothese geltend ansehen.

Wenn man dagegen bei dieser zweiten Hypothese annimmt, dass der Widerstand, welchen die Cohäsion der Drehung der Theilchen darbietet, nur von der Art einer starken Reibung sei, so dass aus ihm keine zurückdrehende Kraft erwachsen könne, und dass demnach die einzige Kraft, welche die Theilchen wieder in die unregelmässige Lage zu bringen suche, diejenige sei, welche durch die gegenseitige electricische Einwirkung der electricisch polaren Theilchen bedingt ist, so muss man die mathematische Behandlung in etwas anderer Weise ausführen. Auf diesen Unterschied in der Behandlungsart, welcher durch die Verschiedenheit der gemachten Voraussetzungen nöthig wird, näher einzugehen, würde hier zu weit führen, und ich will mich, wie gesagt, hier auf die oben angegebene Hypothese beschränken, welche ich vorzugsweise deshalb gewählt habe, weil ihre Behandlung durch schon vorhandene Vorarbeiten sehr erleichtert wird.

Die Electricitätsverluste an die Luft und die durch mangelhafte Isolation verursachten Verluste lasse ich dabei ganz unberührt, indem der Einfluss, den solche Verluste auf die Abnahme der Entladungswirkungen haben müssen, von selbst verständlich ist.

Da die im Glase angenommenen leitenden Körpertheilchen unvollkommene Leiter sein sollen, in welchen sich die Electricität nur langsam bewegen kann, so werden die Körperchen unter dem Einflusse von electricischen Kräften nicht sofort den electricischen Zustand annehmen, welcher diesen Kräften entspricht, sondern sich diesem Zustande nur allmählig nähern. Wir wollen nun aber nicht den allmählichen Verlauf dieser Veränderung, sondern nur den Grenzzustand, welchem das Glas unter dem Einflusse der von aussen her wirkenden electricischen Kräfte zustrebt, d. h. den diesen Kräften entsprechenden Gleichgewichtszustand betrachten. Unter diesen Umständen ist unsere Hypothese im Wesentlichen dieselbe, wie die, welche Poisson und Green ihrer Behandlung des Magnetismus zu Grunde gelegt haben, und wir können daher, wenn wir alles, was dort von nord- und südmagnetischem Fluidum gesagt ist, auf positive und negative Electricität anwenden, ohne Weiteres die von jenen Mathematikern schon entwickelten Fundamentalgleichungen benutzen, und brauchen dieselben nur so umzugestalten, wie sie unseren speciellen Zwecken am besten entsprechen.

Nach eingetretenem Gleichgewichte mögen folgende Bezeichnungen gelten. Die Potentialfunction der ausserhalb des Glases befindlichen

Electricitätsmengen, welche auf das Glas einwirken, bezogen auf irgend einen Punkt im Inneren des Glases, dessen Coordinaten x, y, z sind, wollen wir mit V bezeichnen, und die Potentialfunction der im Glase selbst vorhandenen getrennten Electricitätsmengen (also derjenigen positiven und negativen Electricitätsmengen, welche in den kleinen leitenden Körperchen durch Influenz von einander getrennt sind, und sich auf den verschiedenen Theilen der Oberflächen der Körperchen gelagert haben), wollen wir für den Punkt x, y, z mit U bezeichnen und wegen der Kleinheit der Körperchen als eine sich stetig ändernde Function behandeln. Für einen bestimmten zur Betrachtung ausgewählten Punkt p , dessen Coordinaten vorläufig a, b, c heissen mögen, sollen die betreffenden Werthe derselben beiden Potentialfunctionen zum Unterschiede mit V_p und U_p bezeichnet werden. Der Abstand des Punctes x, y, z vom Puncte p möge r heissen. Denken wir uns nun beim Puncte x, y, z ein Raumelement $d\tau$ genommen, so gilt folgende Gleichung:

$$(a) \quad U_p = -\frac{3g}{4\pi(1-g)} \int \left[\frac{d(V+U)}{dx} \cdot \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dx} + \frac{d(V+U)}{dy} \cdot \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dy} + \frac{d(V+U)}{dz} \cdot \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dz} \right] d\tau,$$

worin das Integral über den ganzen Rauminhalt der gegebenen Glasmasse zu nehmen ist.

Die Grösse g , welche sich in dem vor dem Integralzeichen stehenden Bruche befindet, bedeutet einen von der Natur des betrachteten Stoffes abhängigen, und daher bei einem homogenen Stoffe constanten Coëfficienten, welcher seinem Werthe nach zwischen 0 und 1 liegt, und anzeigt, bis zu welchem Grade der betrachtete Stoff durch Influenz electricisch werden kann. Um eine an unsere Hypothese sich anschliessende Anschauung von der Bedeutung der Grösse g zu gewinnen, kann man sich denken, dass g denjenigen Bruchtheil des Volumens der gegebenen Masse bedeute, welcher von den leitenden Körperchen eingenommen ist. Auf die Grösse der einzelnen (als sehr klein vorausgesetzten) Körperchen kommt es nicht an, sondern nur auf das Gesamtvolumen aller in einer Raumeinheit der Masse befindlichen Körperchen. Auch die Gestalt der Körperchen ist unwesentlich, sofern man nur annimmt, dass die Körperchen nicht mit den gleichen Dimensionen nach gleichen Richtungen, sondern den Richtungen nach so unregelmässig liegen, dass der Stoff, im Ganzen betrachtet, sich nach allen Richtungen gleich verhält. Körperchen, welche vollkommen unregelmässig liegen, so dass an jeder Stelle jede Lage gleich wahrscheinlich ist, wirken, wenn sie durch Influenz electricisch gemacht sind, zusammen ebenso, als ob sie lauter Kügelchen wären.

Denkt man sich nun eine Masse, welche durch und durch vollkommen nichtleitend ist, so ist in dieser $g = 0$ zu setzen, und dadurch geht die vorige Gleichung in $U_p = 0$ über. Denkt man sich dagegen, dass die leitenden Körperchen den ganzen Rauminhalt der Masse erfüllen, so ist $g = 1$ zu setzen. Eine solche Masse würde sich, auch wenn man an der Vorstellung festhält, dass die Electricität nicht von einem Körperchen zum anderen übergehen kann, doch in Bezug auf den electrischen Zustand, den sie durch Influenz annähme, ganz so verhalten, wie ein in seinem Inneren leitender und nur an der Oberfläche von Nichtleitern begrenzter Körper. Für den Stoff, welchen wir speciell betrachten, nämlich das bei Franklin'schen Tafeln und Leidener Flaschen als Isolator angewandte Glas, kann man im Voraus annehmen, dass g viel näher an 0 als an 1 liegt.

In der Gleichung (a) lässt sich die rechte Seite in solcher Weise umformen, dass wir schliesslich statt einer Integration über den Rauminhalt der Masse nur noch eine Integration über die Oberfläche auszuführen haben.

Es gilt nämlich folgender geometrischer Satz. Wenn M und N zwei Functionen der Raumcoordinaten x, y, z sind, so ist:

$$\int \left(\frac{dM}{dx} \cdot \frac{dN}{dx} + \frac{dM}{dy} \cdot \frac{dN}{dy} + \frac{dM}{dz} \cdot \frac{dN}{dz} \right) d\tau = - \int N \Delta M d\tau - \int N \frac{dM}{dn} d\omega$$

$$(b) \qquad \qquad \qquad = - \int M \Delta N d\tau - \int M \frac{dN}{dn} d\omega.$$

Hierin ist $d\tau$, wie vorher, ein Raumelement, und das Integral an der linken Seite ist über den ganzen Rauminhalt des betrachteten Körpers zu nehmen. In den beiden an der rechten Seite der Gleichheitszeichen befindlichen Ausdrücken beziehen sich die in erster Stelle stehenden Integrale ebenfalls auf den Rauminhalt, und die darin vorkommenden Zeichen ΔM und ΔN bedeuten die aus dem Früheren schon bekannten Differentialausdrücke, nämlich:

$$\Delta M = \frac{d^2 M}{dx^2} + \frac{d^2 M}{dy^2} + \frac{d^2 M}{dz^2}$$

$$\Delta N = \frac{d^2 N}{dx^2} + \frac{d^2 N}{dy^2} + \frac{d^2 N}{dz^2}.$$

In den an der rechten Seite in zweiter Stelle stehenden Integralen bedeutet $d\omega$ ein Element der Oberfläche und $\frac{dM}{dn}$ und $\frac{dN}{dn}$ sollen diejenigen Differentialcoefficienten von M und N sein, welche nach der an der betreffenden Stelle der Oberfläche errichteten Normale genommen sind, und zwar soll die Normale dabei nach innen zu als po-

sitiv gerechnet sein. Diese Integrale sind über die ganze Oberfläche des gegebenen Körpers zu nehmen ¹⁾.

Für den Fall, dass die Grössen M und N nebst ihren ersten und zweiten Differentialcoefficienten innerhalb des ganzen betrachteten Raumes überall endliche Werthe haben, müssen natürlich auch die Integrale bestimmte endliche Werthe haben. Sollten dagegen die Grössen M und N oder ihre ersten und zweiten Differentialcoefficienten innerhalb des Raumes irgendwo unendlich gross werden, so bedarf es einer besonderen Betrachtung, um zu entscheiden, ob die Integrale dessenungeachtet bestimmte endliche Werthe haben, oder nicht, und es versteht sich von selbst, dass nur, wenn ersteres stattfindet, die Gleichungen anwendbar sind.

Wenn wir nun in den Gleichungen (b) setzen:

$$M = V + U \text{ und } N = \frac{1}{r},$$

so können wir sie zur Umformung des in der Gleichung (a) vorkommenden Integrals benutzen. Wir können dabei von den beiden in (b) an der rechten Seite der Gleichheitszeichen stehenden Ausdrücken entweder den ersten oder den zweiten anwenden. Green hat die Umformung in der Weise ausgeführt, dass er den ersten Ausdruck angewandt hat; für unseren gegenwärtigen Zweck dagegen ist die Umformung, welche man durch Anwendung des zweiten Ausdruckes erhält, vorzuziehen.

Dieser zweite Ausdruck lautet, nachdem man für M und N die vorher genannten Werthe gesetzt hat:

$$-\int (V + U) \cdot \Delta \left(\frac{1}{r} \right) d\tau - \int (V + U) \frac{d \left(\frac{1}{r} \right)}{dn} d\omega.$$

Für das erste der beiden hierin vorkommenden Integrale lässt sich sofort ein bestimmter Werth angeben, und zwar ist dieser Werth verschieden je nachdem der Punct p , von welchem aus die Entfernung r gemessen wird, sich ausserhalb oder innerhalb desjenigen Raumes befindet, auf welchen die Integration sich bezieht, also für unsere Untersuchung ausserhalb oder innerhalb des Glases. Da wir es im Folgenden immer nur mit dem Falle zu thun haben werden, wo der Punct p sich *ausserhalb* des Glases befindet, so können wir uns von vornherein auf diesen Fall, welcher der einfachere ist, beschränken. Wenn p ausserhalb eines

¹⁾ Wenn man die beiden an der rechten Seite der Gleichheitszeichen befindlichen Ausdrücke unter einander gleich setzt, so erhält man die in §. 20 der Einleitung (S. 92) unter (51) angeführte Gleichung, worin nur U und V an der Stelle von M und N stehen.

gegebenen Raumes liegt, so ist für alle innerhalb dieses Raumes liegende Punkte $\Delta \left(\frac{1}{r} \right) = 0$, und man hat daher zu setzen:

$$\int (V + U) \cdot \Delta \left(\frac{1}{r} \right) d\tau = 0.$$

Durch specielle Betrachtungen, wie sie in der Potentialtheorie angestellt werden, überzeugt man sich leicht, dass diese Gleichung unverändert gültig bleibt, wie nahe auch der Punct p an die Oberfläche des Raumes, auf welchen die Integration sich bezieht, heranrücken mag. Durch Anwendung dieser Gleichung reducirt sich der vorige Ausdruck auf:

$$- \int (V + U) \frac{d \left(\frac{1}{r} \right)}{dn} d\omega.$$

Substituirt man diesen Ausdruck für das in der Gleichung (a) vorkommende Integral, so erhält man folgende bedeutend einfachere Gleichung:

$$(c) \quad U_p = \frac{3g}{4\pi(1-g)} \int (V + U) \frac{d \left(\frac{1}{r} \right)}{dn} d\omega.$$

Diese Gleichung wollen wir nun auf die Franklin'sche Tafel anwenden, und zwar wollen wir der Einfachheit wegen eine Franklin'sche Tafel mit *kreisförmigen* Belegungen voraussetzen. Die planparallele Glasplatte, welche die beiden Belegungen von einander trennt, ist der zu betrachtende Körper; wir brauchen aber nicht die ganze Glasplatte zu betrachten, sondern können die Betrachtung auf das kreisförmige Stück derselben, welches gerade zwischen den Belegungen liegt, beschränken, indem der über die Belegungen hinausragende Theil, welcher den freien Rand bildet, durch die Ladung der Belegungen jedenfalls nur eine sehr geringe Aenderung seines inneren Zustandes erleiden, und daher auch nur sehr wenig dazu beitragen kann, den Werth der Potentialfunction U zu ändern. Der Körper, über dessen Oberfläche die Integration ausgeführt werden muss, ist also ein sehr flacher Cylinder mit kreisförmigen Grundflächen.

Den Punct p , für welchen der mit U_p bezeichnete Werth von U zunächst bestimmt werden soll, wollen wir folgendermaassen wählen. Auf der Kreisfläche, auf welcher die Belegung A sich befindet, denken wir uns im Mittelpuncte eine nach Aussen gehende Normale errichtet. In dieser Normale soll p liegen, und zwar so nahe an der Kreisfläche, dass der Abstand von derselben gegen die Dimensionen der Platte als

verschwindend klein anzusehen ist. Wir wollen den so bestimmten Punkt p kurz die Mitte der Belegung A nennen.

Um nun die in der Gleichung (c) vorgeschriebene, auf die Oberfläche des flachen Glascylinders bezügliche Integration auszuführen, können wir die Oberfläche in drei Theile theilen, 1) die Kreisfläche, welche mit der Belegung A bedeckt ist, 2) die gegenüberliegende Kreisfläche, welche mit der Belegung B bedeckt ist, 3) die Cylinderfläche, welche die Umfänge der beiden Kreisflächen verbindet.

Für die beiden Kreisflächen ist die Integration sehr leicht ausführbar, weil auf jeder der Belegungen die durch die Summe $V + U$ dargestellte gesammte Potentialfunction einen constanten Werth haben muss.

Um für die erste, mit der Belegung A bedeckte Kreisfläche die Rechnung anzustellen, wollen wir uns vorläufig den Punkt p nicht in unmittelbarer Nähe der Fläche denken, sondern wollen annehmen, er liege in der im Mittelpunkte nach Aussen hin errichteten Normale um eine beliebige Strecke l von der Fläche entfernt. Nun denken wir uns an irgend einem anderen Punkte der Kreisfläche, welcher um die Strecke ρ vom Mittelpunkte entfernt ist, auf der Fläche eine in das Glas eingehende Normale von der Länge n errichtet. Wenn dann r die Entfernung des Endpunktes dieser Normale vom Punkte p bedeutet so hat man:

$$r = \sqrt{\rho^2 + (l + n)^2}.$$

Hieraus ergibt sich:

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} = - \frac{l + n}{[\rho^2 + (l + n)^2]^{3/2}}.$$

Setzt man hierin, wie es sein muss, wenn der Differentialcoefficient sich auf die Oberfläche des Glases beziehen soll, $n = 0$, so kommt:

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} = - \frac{l}{(\rho^2 + l^2)^{3/2}}.$$

Bezeichnen wir nun noch den constanten Werth, welchen die Summe $V + U$ auf dieser Kreisfläche hat, mit K , und nennen den Radius des Kreises a , so ist der auf diese Kreisfläche bezügliche Theil des Integrales, welcher von dem ganzen Integrale dadurch unterschieden werden soll, dass das unter dem Integralzeichen stehende Flächenelement $d\omega$ mit dem Index 1 versehen wird:

$$\int (V + U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega_1 = - 2\pi K \int_0^a \frac{l \varrho d\varrho}{(\varrho^2 + l^2)^{3/2}}.$$

$$= - 2\pi K \left(1 - \frac{l}{\sqrt{a^2 + l^2}}\right).$$

Nehmen wir nun endlich dem Obigen entsprechend an, der Punkt p , welchen wir uns vorläufig in einer beliebigen Entfernung l von der Fläche gelegen dachten, liege so nahe an der Fläche, dass l gegen die Dimensionen der Platte als verschwindend klein anzusehen sei, so geht die vorige Gleichung über in:

$$(d) \quad \int (V + U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega_1 = - 2\pi K.$$

Wir wollen nun in entsprechender Weise den Theil des Integrales, welcher sich auf die gegenüberliegende mit der Belegung B bedeckte Kreisfläche bezieht, bilden, wobei wir den Punkt p von vornherein als dicht an der ersten Kreisfläche liegend annehmen wollen. Denken wir uns in einem Punkte der zweiten Kreisfläche, welcher von ihrem Mittelpunkte um die Strecke ϱ entfernt ist, auf der Fläche eine Normale von der Länge n in das Glas hinein errichtet, so erhalten wir, wenn r die Entfernung des Endpunktes der Normale vom Punkte p bedeutet, und der Abstand der beiden Kreisflächen von einander mit c bezeichnet wird, die Gleichung:

$$r = \sqrt{\varrho^2 + (c - n)^2},$$

woraus folgt:

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} = \frac{c - n}{[\varrho^2 + (c - n)^2]^{3/2}},$$

oder, wenn wir in diesem Ausdrucke, um ihn auf die Kreisfläche selbst zu beziehen, $n = 0$ setzen:

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} = \frac{c}{(\varrho^2 + c^2)^{3/2}}.$$

Der constante Werth, welchen die Summe $V + U$ auf dieser Kreisfläche hat, sei mit K' bezeichnet, dann erhält man für den zweiten Theil des Integrales, welcher dadurch von dem ganzen Integrale unterschieden werden soll, dass $d\omega$ mit dem Index 2 versehen wird, den Ausdruck:

$$\int (V + U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega_2 = 2\pi K' \int_0^a \frac{c\varrho d\varrho}{(\varrho^2 + c^2)^{3/2}}$$

$$= 2\pi K' \left(1 - \frac{c}{\sqrt{a^2 + c^2}}\right).$$

Denkt man sich diesen Ausdruck nach Potenzen von $\frac{c}{a}$ entwickelt und vernachlässigt die Glieder von höherer als erster Ordnung, so kommt:

$$(e) \quad \int (V + U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega_2 = 2\pi K' \left(1 - \frac{c}{a}\right).$$

Nun muss endlich noch die Cylinderfläche, welche die Kreisumfänge verbindet, betrachtet werden. An irgend einer Stelle dieser Cylinderfläche, welche vom Umfange des ersten Kreises um die Strecke z entfernt ist, denke man sich eine nach innen gehende Normale von der Länge n errichtet, dann ist die Entfernung r des Endpunktes dieser Normale von unserem Punkte p bestimmt durch die Gleichung:

$$r = \sqrt{(a - n)^2 + z^2},$$

und daraus folgt:

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} = \frac{a - n}{[(a - n)^2 + z^2]^{3/2}}$$

oder, wenn wir hierin wieder $n = 0$ setzen:

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} = \frac{a}{(a^2 + z^2)^{3/2}}.$$

Der Werth der Summe $V + U$ ist auf der Cylinderfläche nicht überall gleich, sondern ändert sich in der vom einen Kreisumfange zum anderen gehenden Richtung. Wenn der Abstand c der beiden Kreise gegen ihren Radius a klein ist, so kann man mit grosser Annäherung annehmen, dass der Werth der Summe $V + U$ sich, wenn man in einer die beiden Kreisumfänge verbindenden Seite des Cylinders fortschreitet, gleichmässig ändert, und man kann daher für einen Punkt, welcher von dem ersten Kreisumfange um die Strecke z entfernt ist, setzen:

$$V + U = K + \frac{K' - K}{c} z.$$

Demnach erhält man für den auf die Cylinderfläche bezüglichen Theil des Integrales, in welchem $d\omega$ mit dem Index 3 versehen werden soll:

$$\begin{aligned} \int (V + U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega_3 &= 2\pi a \int_0^c \left(K + \frac{K' - K}{c} z \right) \frac{a dz}{(a^2 + z^2)^{3/4}} \\ &= \frac{2\pi a}{\sqrt{a^2 + c^2}} \left[K \frac{c}{a} + (K' - K) \frac{\sqrt{a^2 + c^2} - a}{c} \right] \end{aligned}$$

Denkt man sich diesen Ausdruck wieder nach Potenzen von $\frac{c}{a}$ entwickelt, und vernachlässigt die Glieder von höherer als erster Ordnung, so kommt:

$$(f) \quad \int (V + U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega_3 = \pi(K + K') \frac{c}{a}$$

Vereinigen wir nun die drei unter (d), (e) und (f) gegebenen Theile des Integrales, so erhalten wir:

$$\int (V + U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega = -2\pi K + 2\pi K' \left(1 - \frac{c}{a}\right) + \pi(K + K') \frac{c}{a},$$

oder anders geordnet:

$$(g) \quad \int (V + U) \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\omega = 2\pi(K' - K) \left(1 - \frac{1}{2} \frac{c}{a}\right).$$

Diesen Werth des Integrales haben wir auf die Gleichung (c) anzuwenden, wodurch entsteht:

$$(h) \quad U_p = \frac{3g}{2(1-g)} (K' - K) \left(1 - \frac{1}{2} \frac{c}{a}\right).$$

Hierin wollen wir noch die Bezeichnung ein Wenig ändern. Da wir von jetzt an die Potentialfunctionen V und U nur in den Mitten der beiden Belegungen zu betrachten haben, so wollen wir in Uebereinstimmung mit der in der vorstehenden Abhandlung angewandten Bezeichnungsweise die Werthe, welche die Potentialfunctionen in der Mitte der Belegung A haben, einfach mit V und U , und die Werthe, welche sie in der Mitte der Belegung B haben, mit V' und U' bezeichnen. Dann ist zu setzen:

$$\begin{aligned} K &= V + U \\ K' &= V' + U', \end{aligned}$$

und zugleich ist, da der Punct p sich in der Mitte der Belegung A befinden soll, zu setzen:

$$U_p = U.$$

Dadurch geht die Gleichung (h) über in:

$$(i) \quad U = \frac{3g}{2(1-g)}(V' + U' - V - U)\left(1 - \frac{1}{2} \frac{c}{a}\right).$$

Um die entsprechende Gleichung für den Fall, wo der Punct p sich in der Mitte der Belegung B befindet, zu bilden, braucht man in der vorigen Gleichung nur die accentuirten und unaccentuirten Buchstaben zu vertauschen, also:

$$(k) \quad U' = \frac{3g}{2(1-g)}(V + U - V' - U')\left(1 - \frac{1}{2} \frac{c}{a}\right).$$

Subtrahirt man diese beiden Gleichungen von einander, so kommt:

$$U - U' = -\frac{3g}{1-g}(V + U - V' - U')\left(1 - \frac{1}{2} \frac{c}{a}\right),$$

und hieraus ergibt sich die gesuchte zur Bestimmung der Potentialniveaudifferenz $U - U'$ dienende Gleichung, nämlich:

$$(l) \quad U - U' = -\frac{3g}{1+2g}\left(1 - \frac{1-g}{2(1+2g)} \cdot \frac{c}{a}\right)(V - V').$$

Von dieser Gleichung wollen wir im Folgenden Gebrauch machen.

Zu dem Zwecke ist noch eine Bemerkung nöthig. Die in dieser Gleichung vorkommende Differenz $V - V'$ hat bei einer geladenen Franklin'schen Tafel nicht ganz genau denselben Werth, welchen man in dem Falle erhalten würde, wenn die beiden Belegungen mit eben so grossen Electricitätsmengen geladen wären, aber das Glas keinen polaren Zustand angenommen hätte. Durch diesen Zustand des Glases wird nämlich bewirkt, dass die Electricität auf den Belegungen eine etwas andere Anordnung annimmt, als die, welche sie ohne denselben annehmen würde. Der Unterschied in der Anordnung der Electricität kann aber nur ein sehr geringer sein.

Die Electricität auf den Belegungen würde sich nämlich schon in dem Falle, wenn das Glas nur einfach als Isolator wirkte, so nahe gleichmässig über die ganzen Flächen verbreiten, dass, mit Ausnahme der Stellen in unmittelbarer Nähe des Randes, die an irgend einer Stelle stattfindende Dichtigkeit von der mittleren Dichtigkeit nur um eine Grösse abweichen würde, die im Verhältniss zur ganzen Dichtigkeit von der Ordnung $\frac{c}{a}$ wäre. Da nun der im Glase eintretende polare Zustand nur bewirken kann, dass die Electricität auf den Belegungen

sich noch gleichmässiger verbreitet, als es ohne diesen Zustand geschehen würde, so können die dadurch eintretenden Aenderungen in der Dichtigkeit jedenfalls auch nur Grössen von der Ordnung $\frac{c}{a}$ sein.

Die durch diese kleinen Aenderungen der Electricitätsvertheilung bewirkte Aenderung der Potentialniveaudifferenz $V - V'$ kann natürlich auch nur eine Grösse sein, welche im Verhältniss zu ihrem ganzen Werthe von derselben Ordnung, also von der Ordnung $\frac{c}{a}$ ist.

In den vorstehenden Rechnungen haben wir bei den Reihenentwickelungen nach $\frac{c}{a}$ die Glieder erster Ordnung noch berücksichtigt, dagegen die Glieder von höheren Ordnungen vernachlässigt. Wenn wir uns aber mit einem geringeren Grade von Genauigkeit begnügen, und auch die Glieder erster Ordnung vernachlässigen wollen, so können wir den in der so vereinfachten Gleichung vorkommenden Werth von $V - V'$ ohne Weiteres als gleichbedeutend betrachten mit demjenigen Werthe, welchen man bei denselben Electricitätsmengen ohne den polaren Zustand des Glases erhalten würde.

Von der so vereinfachten Gleichung lässt sich ferner sagen, dass sie nicht bloss für Franklin'sche Tafeln mit kreisförmigen Belegungen, sondern auch für Franklin'sche Tafeln mit anders gestalteten Belegungen und auch für Leidener Flaschen gilt. Es zeigt sich nämlich in den vorstehenden Rechnungen, dass die auf den Umfang bezüglichen Glieder, welche allein von der angenommenen Kreisgestalt abhängen, von der Ordnung $\frac{c}{a}$ sind, und allgemein kann man sagen, dass die von der Gestalt der Belegungen abhängigen Glieder von der Ordnung $\frac{c}{\sqrt{s}}$ sind, wenn s der Flächeninhalt der Belegungen ist. Was ferner die von der Krümmung der Flächen abhängigen Glieder anbelangt, so können diese, wenn die Krümmungen nicht so stark sind, dass die Krümmungsradien gegen \sqrt{s} klein sind, auch nur von der Ordnung $\frac{c}{\sqrt{s}}$ sein. Es ergibt sich hieraus, dass man durch Vernachlässigung der Glieder von der Ordnung $\frac{c}{\sqrt{s}}$ eine Gleichung erhält, welche von der Gestalt und Krümmung der Belegungen unabhängig ist.

In der so vereinfachten Form lautet die Gleichung (1):

$$(m) \quad U - U' = - \frac{3g}{1 + 2g} (V - V').$$

An diese Gleichung können wir sofort auch diejenige anschliessen, welche die ganze wirklich stattfindende Potentialniveaudifferenz der beiden Belegungen ausdrückt. Die gesammte Potentialfunction aller getrennten Electricitätsmengen (sowohl der auf den Belegungen, als auch der auf den polaren Glastheilchen befindlichen) ist innerhalb der einen Belegung $V + U$ und innerhalb der anderen Belegung $V' + U'$ und die zwischen den Belegungen im Ganzen stattfindende Potentialniveaudifferenz ist somit $V + U - V' - U'$. Diese Grösse erhalten wir, wenn wir an beiden Seiten der vorigen Gleichung $V - V'$ hinzuaddiren. Dadurch kommt:

$$(n) \quad V + U - V' - U' = \frac{1 - g}{1 + 2g} (V - V').$$

Diese Gleichung sagt aus, dass die Potentialniveaudifferenz, welche bei der Ladung einer Franklin'schen Tafel oder Leidener Flasche mit gewissen Electricitätsmengen wirklich eintritt, im Verhältnisse von $\frac{1 - g}{1 + 2g} : 1$ kleiner ist, als diejenige Potentialniveaudifferenz, welche bei Anwendung derselben Electricitätsmengen eintreten würde, wenn das Glas keinen polaren Zustand annähme, sondern einfach als Isolator wirkte.

Die beiden vorigen Gleichungen kann man noch in der Weise abändern, dass man an der rechten Seite statt der Grösse $V - V'$ eine der betreffenden Electricitätsmengen einführt. Die auf den beiden Belegungen befindlichen Electricitätsmengen können bei dem jetzt von uns als genügend betrachteten Grade von Genauigkeit als den absoluten Werthen nach unter einander gleich angesehen und daher durch Q und $-Q$ bezeichnet werden. Zur Bestimmung der Grösse Q dient folgende Gleichung, welche der ersten der unter (44) in der Einleitung stehenden Gleichungen entspricht, wenn man darin δ gegen 1 vernachlässigt und das Glied, welches nicht c im Nenner hat, fortlässt:

$$(o) \quad Q = - \frac{s}{4 \pi c} (V - V').$$

Mit Hülfe dieser Gleichung lassen sich die beiden vorigen umformen in:

$$(p) \quad U - U' = \frac{4 \pi c}{s} \cdot \frac{3g}{1 + 2g} Q$$

$$(q) \quad V + U - V' - U' = - \frac{4 \pi c}{s} \cdot \frac{1 - g}{1 + 2g} Q.$$

Es muss nun weiter untersucht werden, wie der durch die vorstehenden Gleichungen bestimmte Zustand sich durch die Entladung ändert.

Die Entladung denken wir uns dadurch bewirkt, dass für eine sehr kurze Zeit die beiden Belegungen leitend verbunden werden, so dass ihre Potentialniveaudifferenz Null wird, und nehmen an, dass der innere polare Zustand des Glases sich während dieser kurzen Zeit nicht merklich ändere. Es sollen dann die nach der Entladung noch auf den Belegungen befindlichen Electricitätsmengen bestimmt werden.

Wenn sich nach der Entladung auf den Belegungen gar keine getrennten Electricitäten befänden, so würde wegen des polaren Zustandes des Glases zwischen den Belegungen die Potentialniveaudifferenz $U - U'$ bestehen. Soll also in der Wirklichkeit die Potentialniveaudifferenz Null sein, so müssen sich auf den Belegungen noch Electricitätsmengen befinden, welche für sich allein die Potentialniveaudifferenz $-(U - U')$ verursachen würden. Nennen wir diese Electricitätsmengen Q_1 und $-Q_1$, so gilt zur Bestimmung derselben, entsprechend der Gleichung (o), die Gleichung:

$$(r) \quad Q_1 = \frac{s}{4\pi c} (U - U'),$$

und wenn wir hierin für $U - U'$ den in (p) gegebenen Werth setzen, so kommt:

$$(s) \quad Q_1 = \frac{3g}{1 + 2g} Q.$$

Wenn nun die Tafel oder Flasche eine Zeit lang sich selbst überlassen wird, so nimmt die Polarität des Glases ab, bis nur noch eine so grosse Polarität übrig ist, wie durch die jetzt noch auf den Belegungen befindlichen Electricitätsmengen aufrecht erhalten werden kann. Die dieser verminderten Polarität entsprechende Potentialniveaudifferenz, welche $U_1 - U_1'$ heissen möge, muss zu den jetzt auf den Belegungen befindlichen Electricitätsmengen Q_1 und $-Q_1$ in derselben Beziehung stehen, wie die der ursprünglichen Polarität entsprechende Potentialniveaudifferenz $U - U'$ zu den ursprünglich vorhandenen Electricitätsmengen Q und $-Q$. Wir haben also gemäss den Gleichungen (p) und (s) zu setzen:

$$(t) \quad U_1 - U_1' = \frac{4\pi c}{s} \cdot \frac{3g}{1 + 2g} Q_1 = \frac{4\pi c}{s} \left(\frac{3g}{1 + 2g} \right)^2 Q.$$

Wird nun wieder durch eine leitende Verbindung von sehr kurzer Dauer eine Entladung bewirkt, so bleiben dabei auf den Belegungen die Electricitätsmengen Q_2 und $-Q_2$, welche zu der Differenz $U_1 - U_1'$ in derselben Beziehung stehen, wie Q_1 und $-Q_1$ zu der Differenz $U - U'$. Demnach hat man gemäss den Gleichungen (r) und (t) zu setzen:

$$(u) \quad Q_2 = \frac{s}{4\pi c} (U_1 - U_1') = \left(\frac{3g}{1+2g}\right)^2 Q.$$

Ebenso erhält man für die Potentialniveaudifferenz $U_2 - U_2'$, welche demjenigen polaren Zustande entspricht, der nach der zweiten Entladung nach Verlauf einiger Zeit noch übrig ist, und für die Electricitätsmengen Q_3 und $-Q_3$, welche demgemäss bei der dritten Entladung noch auf den Belegungen bleiben, die Gleichungen:

$$(v) \quad Q_3 = \frac{s}{4\pi c} (U_2 - U_2') = \left(\frac{3g}{1+2g}\right)^3 Q.$$

und in derselben Weise kann man weiter fortfahren.

Die vorstehenden Gleichungen nehmen eine etwas einfachere Form an, wenn man eine neue Grösse m mit der Bedeutung

$$(w) \quad m = \frac{3g}{1+2g}$$

einführt, welche man den *Rückstandscoefficienten* nennen kann. Dann lauten die Gleichungen:

$$(x) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_1 = \frac{s}{4\pi c} (U - U') = m Q \\ Q_2 = \frac{s}{4\pi c} (U_1 - U_1') = m^2 Q \\ Q_3 = \frac{s}{4\pi c} (U_2 - U_2') = m^3 Q \\ \text{etc.} \end{array} \right.$$

Es bleibt nun noch übrig, in den verschiedenen nach einander stattfindenden Zuständen *das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst* zu bestimmen.

Nach dem, was in der vorstehenden Abhandlung gesagt ist, erhält man dieses Potential dadurch, dass man jedes Electricitätselement mit dem betreffenden Potentialniveau multiplicirt, dann die Integration über alle vorhandenen getrennten Electricitätsmengen ausführt, und das so gebildete Integral mit $\frac{1}{2}$ multiplicirt.

Diese Bestimmung wollen wir zuerst für denjenigen Zustand ausführen, welcher bei der ursprünglichen Ladung, also vor der ersten Entladung stattfindet. Die Electricitätsmengen, über welche die Integration sich zu erstrecken hat, sind erstens die Mengen Q und $-Q$, welche sich auf den Belegungen befinden, und zweitens die sämmtlichen kleinen Electricitätsmengen, welche sich auf den polaren Glastheilchen befinden.

Die letzteren lassen sich sehr kurz abmachen. Wenn ein leitendes Glastheilchen durch Influenz bis zum Gleichgewichtszustande electricisch polar geworden ist, so ist das Potentialniveau in ihm constant. Da ferner die auf ihm befindlichen getrennten Electricitäten aus gleichen Mengen positiver und negativer Electricität bestehen, so ist der Theil des Integrales, welcher sich auf diese beiden Electricitätsmengen bezieht, Null. Dasselbe gilt von allen leitenden Glastheilchen in gleicher Weise, und man kann daher den ganzen Theil des Integrales, welcher sich auf die auf den leitenden Glastheilchen befindlichen getrennten Electricitäten bezieht, ohne Weiteres gleich Null setzen.

Es bleiben also ntr noch die Electricitätsmengen Q und $-Q$, welche sich auf den Belegungen befinden, zu betrachten. Da auf jeder Belegung das Potentialniveau constant ist, nämlich auf der einen $V + U$ und auf der anderen $V' + U'$, so reducirt sich für jede dieser beiden Electricitätsmengen der betreffende Theil des Integrales auf ein einfaches Product, nämlich auf die Producte $Q(V + U)$ und $-Q(V' + U')$, und man erhält somit für das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst, welches W heissen soll, die Gleichung:

$$(y) \quad W = \frac{1}{2} Q (V + U - V' - U').$$

Hierauf ist die Gleichung (q) anzuwenden, welche, nachdem man gemäss der Gleichung (w) statt des Bruches $\frac{1-g}{1+2g}$ die Differenz $1 - m$ gesetzt hat, lautet:

$$V + U - V' - U' = -\frac{4\pi c}{s} (1 - m) Q.$$

Dadurch erhält man:

$$(z) \quad W = -\frac{2\pi c}{s} (1 - m) Q^2.$$

Wenn das Glas nicht polar geworden wäre, sondern einfach als Isolator wirkte, so wären die Potentialniveaux der beiden Belegungen V und V' , und die auf den Belegungen befindlichen Electricitätsmengen Q und $-Q$ wären die einzigen vorhandenen getrennten Electricitäten. Das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst würde daher sein:

$$\frac{1}{2} (QV - QV') = \frac{1}{2} Q (V - V').$$

Setzt man hierin für die Differenz $V - V'$ den Werth, welcher sich aus (o) ergibt, so kommt:

$$-\frac{2\pi c}{s} Q^2.$$

Denselben Ausdruck erhält man auch, wenn man in dem in (z) gege-

benen Ausdrücke $m = 0$ setzt. Aus der Vergleichung beider Ausdrücke ersieht man, dass durch die im Glase eingetretene Polarität das Potential im Verhältnisse von $1 - m : 1$ kleiner geworden ist, als es ohne dieselbe bei gleich starker Ladung sein würde.

Bevor wir von hier aus weiter gehen und untersuchen, wie das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst sich durch die Entladungen ändert, wird es zweckmässig sein, noch eine andere Betrachtung vorzuschicken, nämlich den durch die Gleichung (z) bestimmten Werth dieses Potentials in gewisse Bestandtheile zu zerlegen.

Dazu wollen wir uns die auf jeder Belegung befindliche Electricitätsmenge in zwei Theile theilen, nämlich die Menge Q in die Theile Q_1 und ${}_1Q$ und ebenso die Menge $-Q$ in die Theile $-Q_1$ und $-{}_1Q$. Die Mengen Q_1 und $-Q_1$ sind dieselben, welche wir schon früher betrachtet haben, nämlich diejenigen, welche für sich allein die Potentialniveaudifferenz $-(U - U')$ verursachen würden. Zur Bestimmung dieser Mengen dienen die schon aufgestellten Gleichungen (r) und (s), welche nach Einführung des Buchstabens m lauten:

$$(aa) \quad Q_1 = \frac{s}{4\pi c} (U - U') = m Q.$$

Die beiden anderen Mengen ${}_1Q$ und $-{}_1Q$ sind diejenigen, welche für sich allein die Potentialniveaudifferenz $V + U - V' - U'$ verursachen würden, und sie werden daher in entsprechender Weise bestimmt durch die Gleichungen:

$$(bb) \quad {}_1Q = -\frac{s}{4\pi c} (V + U - V' - U') = (1 - m) Q.$$

Nun denken wir uns die sämtlichen vorhandenen getrennten Electricitäten in zwei Systeme zerlegt. Das erste System S_1 soll die beiden Mengen Q_1 und $-Q_1$ und ausserdem alle im Inneren des Glases, nämlich auf den polaren Glastheilchen befindlichen getrennten Electricitätsmengen umfassen. Das zweite System ${}_1S$ soll nur die beiden Mengen ${}_1Q$ und $-{}_1Q$ umfassen.

Nach dieser Zerlegung zerfällt das mit W bezeichnete Potential der gesammten Electricität auf sich selbst in folgende drei Bestandtheile:

- 1) Das Potential des Systemes S_1 auf sich selbst, welches W_1 heissen möge;
- 2) das Potential des Systemes ${}_1S$ auf sich selbst, welches ${}_1W$ heissen möge;
- 3) das Potential des Systemes S_1 auf das System ${}_1S$, welches ${}_1W_1$ heissen möge.

Hiernach kann man setzen:

$$W = W_1 + {}_1W + {}_1W_1.$$

Das letzte an der rechten Seite stehende Potential ${}_1W_1$ lässt sich sofort seinem Werthe nach angeben. Wir erhalten dieses Potential, wenn wir die zum Systeme ${}_1S$ gehörigen Electricitätselemente jedes mit dem an dem betreffenden Punkte geltenden Werthe der Potentialfunction des Systemes S_1 multipliciren, und dann die Integration über die zum Systeme ${}_1S$ gehörigen Electricitätsmengen, also über die Mengen ${}_1Q$ und $-{}_1Q$ ausführen. Diese Electricitätsmengen befinden sich auf den beiden Belegungen. Nun ist aber das System S_1 gerade so bestimmt, dass die ihm entsprechende Potentialniveaudifferenz der Belegungen Null ist, denn die auf den polaren Glastheilchen befindlichen getrennten Electricitätsmengen würden für sich allein die Potentialniveaudifferenz $U - U'$ verursachen, und die Electricitätsmengen Q_1 und $-Q_1$ würden für sich allein die Potentialniveaudifferenz $-(U - U')$ verursachen, welche der vorigen gleich und entgegengesetzt ist, und daher mit ihr zusammen Null giebt. Demnach muss auch aus der oben besprochenen Integration der Werth Null hervorgehen, und wir erhalten somit:

$${}_1W_1 = 0.$$

Hierdurch geht die vorige Gleichung über in:

$$W = W_1 + {}_1W,$$

welche Gleichung wir in folgender Form schreiben wollen:

$$(cc) \quad W_1 = W - {}_1W.$$

Von den beiden an der rechten Seite dieser Gleichung stehenden Potentialen ist das erste aus der Gleichung (z) bekannt, nämlich:

$$W = -\frac{2\pi c}{s}(1-m)Q^2.$$

Das zweite Potential, nämlich das Potential des aus den beiden Mengen ${}_1Q$ und $-{}_1Q$ bestehenden Systemes auf sich selbst, wird, da $V + U - V' - U'$ die diesen beiden Electricitätsmengen entsprechende Potentialniveaudifferenz ist, durch die Gleichung:

$${}_1W = \frac{1}{2}{}_1Q(V + U - V' - U')$$

bestimmt, welche durch Anwendung der Gleichungen (bb) übergeht in:

$${}_1W = -\frac{2\pi c}{s}(1-m)^2Q^2.$$

Setzt man diese Werthe von W und ${}_1W$ in die Gleichung (cc) ein, so kommt:

$$(dd) \quad W_1 = -\frac{2\pi c}{s}(1-m)mQ^2.$$

Nach dieser Auseinandersetzung lassen sich nun die Veränderungen, welche das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst während der einzelnen Entladungen und nach denselben erleidet, auf das Leichteste angeben.

Unmittelbar nach der ersten Entladung befinden sich auf den Belegungen die Mengen Q_1 und $-Q_1$ und der polare Zustand des Glases besteht noch ungeändert fort. Die sämmtlichen unmittelbar nach der ersten Entladung vorhandenen getrennten Electricitäten bilden also gerade das System S_1 , und ihr Potential auf sich selbst hat somit den vorher bestimmten Werth W_1 .

Lässt man nach der ersten Entladung einige Zeit verstreichen, so nimmt die Polarität des Glases so weit ab, wie es der verminderten Grösse der auf den Belegungen befindlichen Electricitätsmengen entspricht. Den dann noch stattfindenden Werth des Potentials der gesammten Electricität auf sich selbst, welcher W_2 heissen möge, erhält man, wenn man in dem in (z) gegebenen Ausdrücke von W an die Stelle der Electricitätsmenge Q die Electricitätsmenge Q_1 setzt, also:

$$W_2 = - \frac{2 \pi c}{s} (1 - m) Q_1^2,$$

und wenn man hierin für Q_1 den in (x) gegebenen Werth mQ setzt, so kommt:

$$(ee) \quad W_2 = - \frac{2 \pi c}{s} (1 - m) m^2 Q^2.$$

Denken wir uns nun eine zweite Entladung bewirkt, und nennen das Potential unmittelbar nach derselben W_3 , so muss sich W_3 zu W_2 gerade so verhalten, wie W_1 zu W . Wenn ferner nach dieser Entladung einige Zeit verstrichen ist, so muss das dann noch bestehende Potential W_4 sich zu W_3 verhalten, wie W_2 zu W_1 , und in derselben Weise kann man weiter fortfahren. Man erhält somit für das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst folgende Reihe von Werthen, welche ich hier tabellarisch zusammenstellen will, indem ich die schon oben einzeln bestimmten Werthe der Vollständigkeit wegen noch einmal mit anführe.

(ff)	{	vor der ersten Entladung	$W = -\frac{2\pi c}{s}(1-m)Q^2$
		nach " " "	$W_1 = -\frac{2\pi c}{s}(1-m)mQ^2$
		vor der zweiten " "	$W_2 = -\frac{2\pi c}{s}(1-m)m^2Q^2$
		nach " " "	$W_3 = -\frac{2\pi c}{s}(1-m)m^3Q^2$
		vor der dritten " "	$W_4 = -\frac{2\pi c}{s}(1-m)m^4Q^2$
		nach " " "	$W_5 = -\frac{2\pi c}{s}(1-m)m^5Q^2$
		u. s. f.	

Berechnen wir hieraus ferner die Zunahmen, welche das Potential in den einzelnen auf einander folgenden Zeitintervallen erfährt, so erhalten wir folgende Werthe:

(gg)	{	während der ersten Entladung	$W_1 - W = \frac{2\pi c}{s}(1-m)^2Q^2$
		zwischen d. ersten u. zweiten Entl.	$W_2 - W_1 = \frac{2\pi c}{s}(1-m)^2mQ^2$
		während der zweiten Entladung	$W_3 - W_2 = \frac{2\pi c}{s}(1-m)^2m^2Q^2$
		zwischen d. zweiten u. dritten Entl.	$W_4 - W_3 = \frac{2\pi c}{s}(1-m)^2m^3Q^2$
		während der dritten Entladung	$W_5 - W_4 = \frac{2\pi c}{s}(1-m)^2m^4Q^2$

Diese Zunahmen des Potentials stellen die in den einzelnen Zeitintervallen von den electricen Kräften gethanen Arbeitsgrößen dar, welche, soweit sie nicht zu besonderen mechanischen Wirkungen verwandt sind, Wärmeerzeugung zur Folge haben. Dabei ist zu bemerken, dass die während der Entladungen gethanen Arbeitsgrößen ausserhalb des Glases geschehen, und die in den Zwischenzeiten gethanen innerhalb des Glases geschehen, wo dann auch die entsprechende Wärmeerzeugung stattfinden muss. Wir erhalten hiernach im Ganzen für die ausserhalb des Glases gethane Arbeit den Werth:

$$(hh) \frac{2\pi c}{s}(1-m)^2(1+m^2+m^4+\text{etc.})Q^2 = \frac{2\pi c}{s} \cdot \frac{(1-m)^2}{1-m^2} Q^2$$

$$= \frac{2\pi c}{s} \cdot \frac{1-m}{1+m} Q^2,$$

und für die innerhalb des Glases gethane Arbeit den Werth:

$$(ii) \frac{2\pi c}{s}(1-m)^2(m+m^3+m^5+\text{etc.})Q^2 = \frac{2\pi c}{s} \cdot \frac{(1-m)^2 m}{1-m^2} Q^2$$

$$= \frac{2\pi c}{s} \cdot \frac{1-m}{1+m} m Q^2.$$

Denken wir uns, dass nach der ersten Entladung die leitende Verbindung der Belegungen nicht, wie es bisher angenommen wurde, wieder aufgehoben werde, sondern bestehen bleibe, so vertheilt sich die Gesamtarbeit etwas anders. Unmittelbar nach der Entladung hat das Potential noch den Werth W_1 und nach Verlauf einiger Zeit ist es Null geworden. Es findet also nach der Entladung noch die durch die Potentialzunahme $-W_1$ bestimmte Arbeit der electricischen Kräfte statt. Von dieser Arbeit kann man annehmen, dass sie sich zwischen dem leitenden Schliessungsbogen und dem Glase nach dem Verhältnisse der Leitungswiderstände vertheilt, und wenn man den Leitungswiderstand des Glases als sehr gross gegen den Leitungswiderstand des Schliessungsbogens voraussetzt, so kann man den ganzen letzten Theil der Arbeit als im Glase gethan annehmen. Man erhält dann also:

$$(kk) \left\{ \begin{array}{l} \text{Arbeit ausserhalb des Glases} = W_1 - W = \frac{2\pi c}{s}(1-m)^2 Q^2 \\ \text{„ innerhalb „ „} = -W_1 = \frac{2\pi c}{s}(1-m)m Q^2. \end{array} \right.$$

Vergleichen wir nun die hier gewonnenen Resultate mit den in der vorstehenden Abhandlung ausgeführten Rechnungen, so ergibt sich Folgendes. Wir haben dort für das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst, unter (16) einen Ausdruck aufgestellt, welcher, wenn man für k den vereinfachten Werth $4\pi c$ anwendet und das Zeichen q durch Q ersetzt, die schon weiter oben erwähnte Form annimmt, nämlich:

$$W = -\frac{2\pi c}{s} Q^2,$$

und es wurde ferner die ganze Arbeit, welche der Zunahme dieses Potentials bis zum Werthe Null entspricht, also die Arbeit

$$\frac{2\pi c}{s} Q^2$$

als ausserhalb des Glases gethane Arbeit betrachtet. Nach den hier gewonnenen Resultaten dagegen wird, wenn wir die letzte Entladungsart, bei welcher die leitende Verbindung nicht wieder aufgehoben wird, voraussetzen, ausserhalb des Glases nur die Arbeit

$$\frac{2 \pi c}{s} (1 - m)^2 Q^2$$

gethan. Der dort angenommene Werth ist demnach, wenn man die im Glase eintretenden Veränderungen in der vorstehenden Weise in Rechnung bringen will, in einem von der Natur des Glases abhängigen constanten Verhältnisse $(1 - m)^2 : 1$ zu vermindern. Da nun alle dort angeführten Vergleichen mit der Erfahrung sich nur auf die *relativen* und nicht auf die *absoluten* Werthe der von den electricischen Kräften gethanen Arbeit bezogen, so bleiben die dabei vorgekommenen Schlüsse auch bei der vervollständigten Betrachtung gültig.

Ich bin weit davon entfernt, die in diesem Zusatze gegebene Auseinandersetzung für eine vollständige Theorie der Rückstandbildung auszugeben. Die hier ausgeführten Entwicklungen beruhen auf einer bestimmten Hypothese, über deren Richtigkeit oder Wahrscheinlichkeit man verschiedener Ansicht sein kann. Ich selbst möchte die Hypothese in der unveränderten Form, dass das Glas leitende Körperchen enthalte, welche von einander durch absolut nichtleitende Zwischenräume getrennt seien, nicht vertreten. Ich habe ihr nur deshalb ein grösseres Gewicht beigelegt, als ich sonst gethan haben würde, weil ihre Resultate unter Zuziehung einer weiter oben näher bezeichneten Nebenannahme auch auf die andere Hypothese passen, nach welcher die Glastheilchen schon im Voraus electricisch polar sind, und durch die von Aussen her auf sie wirkende Kraft nur gerichtet werden.

Wie man indessen auch über die den Rechnungen zu Grunde gelegte Hypothese denken mag, immerhin werden die Rechnungen dazu dienen können, eine Vorstellung davon zu geben, von welcher Art der Einfluss ist, den die im Inneren des Glases möglicherweise stattfindende Veränderung auf die nach einander eintretenden electricischen Zustände der Tafel oder Flasche, und demgemäss auf die Wirkungen der Entladung haben kann.

Zugleich wird man aber wegen der Unsicherheit, welche über die im Glase stattfindende Veränderung noch herrscht, zugestehen, dass die in der vorstehenden Abhandlung ausgeführten Entwicklungen dadurch, dass jene Veränderung in ihnen vernachlässigt ist, ihren Werth nicht verlieren. Unter solchen Umständen, wo eine noch unbekannte

Nebenwirkung dieser Art vorkommt, ist es jedenfalls zweckmässig, sich zuerst klar zu machen, zu welchen Resultaten man ohne dieselbe gelangen würde. Wenn man dann später die Nebenwirkung näher kennen gelernt hat, so kann man dazu schreiten, auch sie in den Rechnungen zu berücksichtigen. Im vorliegenden Falle sind, wie sich aus der obigen speciellen Betrachtung ergibt, die Modificationen, welche mit den der einfacheren Voraussetzung entsprechenden Formeln vorgenommen werden müssen, um sie den wirklich stattfindenden, etwas complicirten Verhältnissen anzupassen, nur gering. Auch sind sie von der Art, dass sie sich leicht noch nachträglich anbringen lassen, und keine wesentlichen Veränderungen in den Hauptresultaten jener einfacheren Entwicklungen verursachen können.

ABHANDLUNG XI.

Ueber die bei einem stationären electricen Strome in dem Leiter gethane Arbeit und erzeugte Wärme.

Poggendorff's Annalen, Novemberheft 1852, Bd. LXXXVII, S. 415; Scientific Memoirs, Natural Philosophy, edited by John Tyndall and William Francis, p. 200.

Das Folgende bildet eine Fortsetzung des [vorstehenden] Aufsatzes, indem ich die dort über die Wirkungen einer plötzlichen Entladung angestellten Betrachtungen hier auf den continuirlichen electricen Strom auszudehnen suche. Dabei beschränke ich mich aber für jetzt auf einen speciellen Fall. Ich betrachte nämlich den Strom, von welchem ich voraussetze, dass er sich in einem stationären Zustande befinde, nur innerhalb eines bestimmten Leiters, und in Bezug auf diesen nehme ich an, 1) dass er durch den Strom weder eine mechanische noch eine chemische Veränderung erleide, 2) dass in ihm nirgends eine eigene electromotorische Kraft ihren Sitz habe, was der Fall sein wird, wenn er überall aus demselben Stoffe besteht, und sich in gleichem Zustande befindet, und 3) dass keinerlei inducirende Wirkungen zwischen ihm und anderen Leitern oder Magneten stattfinden.

In diesem Falle ist die einzige Wirkung, welche der electriche Strom hervorbringt, eine Erwärmung des Leiters. Die Gesetze dieser Wärmeezeugung sind für den gewöhnlichsten Fall, wo der Leiter die Gestalt eines Drahtes hat, empirisch von Joule ¹⁾,

¹⁾ *Phil. Mag.* S. 3, V. 19, p. 264 und S. 4, V. 3, p. 486.

Lenz ¹⁾ und Becquerel ²⁾ ermittelt, welche gefunden haben, dass die während der Zeiteinheit in einem Drahte erzeugte Wärme *proportional seinem Leitungswiderstande und dem Quadrate der Stromintensität* ist. Unter den theoretischen Arbeiten, welche diesen Gegenstand berühren, muss ich besonders einen Aufsatz von W. Thomson im Phil. Mag. ³⁾ erwähnen. Die Resultate dieses Aufsatzes stimmen, soweit sie sich auf denselben Gegenstand beziehen, mit denen des vorliegenden Aufsatzes überein, indem in beiden die theoretische Nothwendigkeit jener empirischen Gesetze nachgewiesen wird; indessen ist sowohl der Weg, auf welchem Thomson zu seinen Sätzen gelangt, als auch die Form dieser Sätze selbst von den meinigen sehr verschieden. Er geht nämlich von den Gesetzen der electromagnetischen Induction aus, und nimmt noch das Ohm'sche Gesetz zu Hülfe, während ich nur dieses letztere Gesetz in der Form, welche Kirchhoff ihm gegeben hat, voraussetze; ferner beziehen sich seine Betrachtungen ausschliesslich auf einen linearen Leiter, während die meinigen von der Form des Leiters unabhängig sind, und daher den linearen Leiter als speciellen Fall in sich begreifen. Schon aus diesen Gründen glaubte ich meine Betrachtungen auch neben den seinig-nen noch mittheilen zu dürfen, und ausserdem schien mir der im Folgenden aufgestellte Satz auch noch durch seine grosse Aehnlichkeit mit dem früher von mir für Maschinen-Electricität ausgesprochenen ⁴⁾ an Interesse zu gewinnen.

Das Ohm'sche Gesetz, soweit es sich auf die Vorgänge innerhalb eines homogenen Leiters bezieht, lässt sich ganz allgemein in folgender Weise aussprechen. Sei $d\omega$ irgend ein Flächenelement innerhalb des Leiters, N die Normale darauf und $i d\omega$ die Electricitätsmenge, welche während der Zeiteinheit hindurchströmt, worin i positiv oder negativ zu nehmen ist, je nachdem die Electricität von der in Bezug auf N negativen Seite nach der positiven oder umgekehrt strömt, so gilt die Gleichung:

$$(1) \quad i = k \frac{dV}{dN},$$

worin k das Leitungsvermögen des Körpers bedeutet, und V eine

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 61, S. 44.

²⁾ *Ann. de chim. et de phys.* S. 3, T. 9, p. 21.

³⁾ S. 4, Vol. 2, p. 551.

⁴⁾ [Oben S. 106.]

Function ist, welche, sobald der stationäre Zustand des Stromes eingetreten ist, nur von den Raumcoordinaten abhängt.

Es muss nämlich in jedem Punkte des durchströmten Leiters eine Kraft wirken, welche die Electricität trotz des Widerstandes, den sie fortwährend zu überwinden hat, doch in Bewegung erhält, und der Differential-Coëfficient $\frac{dV}{dN}$ stellt offenbar die in die Richtung der Normale N fallende Componente dieser Kraft dar. Im Uebrigen aber war die physikalische Bedeutung der Function V früher zweifelhaft. Ohm nennt nämlich die durch diese Function dargestellte Grösse die *electroskopische Kraft*, und definirt sie als die *Dichtigkeit der Electricität* an dem betreffenden Punkte des Leiters ¹⁾. Gegen diese Ansicht hat aber Kirchhoff ²⁾ mit Recht eingewandt, dass sie mit einem bekannten electrostatischen Satze geradezu im Widerspruche stehe. Nach ihr müsste nämlich die Electricität in einem Leiter in Ruhe bleiben, wenn sie durch den ganzen Rauminhalt desselben mit gleicher Dichtigkeit verbreitet wäre, während es doch hinlänglich bekannt ist, dass die freie Electricität eines Körpers, von welcher hier nur die Rede sein kann, da nur sie eine Kraft ausübt ³⁾, im Zustande der Ruhe *nur über die Oberfläche* des Körpers verbreitet ist.

¹⁾ Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet von Dr. G. S. Ohm, S. 95 und an anderen Stellen.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 78, S. 506 und *Phil. Mag.* Vol. 37, p. 463.

³⁾ [Es wird zweckmässig sein, den hier gebrauchten Ausdruck *freie Electricität* etwas näher zu definiren. Geht man von der Hypothese aus, dass es zwei Electricitäten gebe, und dass im unelectrischen Zustande eines Körpers sich in jedem seiner Raumelemente gleich viel positive und negative Electricität befinde, im electrischen Zustande dagegen ein Ueberschuss der einen oder anderen Electricität vorhanden sei, so hat man diesen Ueberschuss unter der freien Electricität zu verstehen. Geht man von der anderen Hypothese aus, dass es nur Eine Electricität gebe, und dass im unelectrischen Zustande eines Körpers jedes seiner Elemente eine gewisse normale Menge von Electricität enthalte, deren Kraft durch eine von den Körpertheilchen ausgehende Gegenkraft compensirt werde, dass dagegen im electrischen Zustande entweder zu viel oder zu wenig Electricität vorhanden sei, so hat man unter der freien Electricität die Differenz zu verstehen, um welche die wirklich vorhandene Electricitätsmenge grösser oder kleiner ist, als die normale.]

Da der Ausdruck *freie Electricität* zuweilen auch in anderem Sinne gebraucht wird, so wäre es vielleicht besser gewesen, hier den Ausdruck *getrennte Electricität* anzuwenden. 1866.]

Dieser Einwand könnte vielleicht Misstrauen gegen die theoretische Zulässigkeit des Ohm'schen Gesetzes überhaupt einflößen, doch hat Kirchhoff selbst sogleich gezeigt, dass das Gesetz auch mit den Grundsätzen der Electrostatik sehr wohl in Einklang zu bringen ist, und welche Bedeutung man zu dem Zwecke der Function V beilegen muss.

Wie schon gesagt, stellt $\frac{dV}{dN}$ die in die Richtung von N fallende Componente der in dem betrachteten Punkte vorhandenen beschleunigenden Kraft dar, und ebenso werden natürlich auch die in die Richtungen der drei Coordinatenaxen fallenden Componenten durch $\frac{dV}{dx}$, $\frac{dV}{dy}$ und $\frac{dV}{dz}$ dargestellt. Das deutet darauf hin, dass die Kraft von Anziehungen und Abstossungen herrührt, welche von festen Punkten ausgehen, und von denen jede ihrer Stärke nach *nur von der Entfernung* und nicht von der sonstigen Lage des wirksamen Punktes abhängt, wobei freilich das Gesetz dieser Abhängigkeit noch willkürlich bleibt. Aber auch dieses letztere lässt sich aus anderen Gründen schliessen, indem solche Anziehungen und Abstossungen in unserem Falle offenbar nur von der Electricität selbst ausgeübt werden können, und für deren Anziehungen und Abstossungen das Gesetz *des umgekehrten Quadrates der Entfernung* gilt. Daraus folgt, dass die Function V einfach als *die Potentialfunction der gesammten freien Electricität* zu betrachten ist ¹⁾.

Hierdurch ist der oben erwähnte Widerspruch gehoben, denn bei dieser Bedeutung der Function V ist die Gleichung $V = \text{const.}$, welche in Folge von (1) ausdrückt, dass kein Strom stattfindet, dieselbe, welche auch aus der Electrostatik als Bedingungsgleichung für den Gleichgewichtszustand bekannt ist.

Ferner lässt sich bei dieser Bedeutung von V , wie Kirchhoff gezeigt hat, auch leicht bestimmen, wo sich während eines stationären Stromes die freie Electricität befindet. Soll nämlich der Strom stationär sein, so muss die in jedem Raumelemente

¹⁾ Ich habe daher für diese Function, welche Ohm und Kirchhoff mit u bezeichnen, von vornherein den Buchstaben V gewählt, weil ich diesen in meinem vorigen Aufsätze für die Potentialfunction gebraucht habe; auch habe ich, um die Uebereinstimmung mit der dortigen Bezeichnung vollständig zu machen, das Vorzeichen umkehren müssen.

enthaltene Electricitätsmenge constant, und also die während irgend einer Zeit einströmende Electricitätsmenge gleich der ausströmenden sein. Betrachten wir nun ein beim Punkte (x, y, z) liegendes Element $dx dy dz$, so ist nach Gleichung (1) die während der Zeiteinheit durch die erste der beiden Flächen $dy dz$ in das Element einströmende Menge

$$= k dy dz \frac{dV}{dx},$$

und die durch die gegenüberliegende Fläche ausströmende Menge

$$= k dy dz \left(\frac{dV}{dx} + \frac{d^2 V}{dx^2} dx \right),$$

also der Ueberschuss der letzteren über die erstere

$$= k dx dy dz \frac{d^2 V}{dx^2}.$$

Ebenso erhält man für das Flächenpaar $dx dz$ den Ueberschuss:

$$k dx dy dz \frac{d^2 V}{dy^2},$$

und für das Flächenpaar $dx dy$:

$$k dx dy dz \frac{d^2 V}{dz^2}.$$

Die Summe dieser drei Ausdrücke giebt den Ueberschuss der ganzen aus dem Elemente ausströmenden Electricitätsmenge über die einströmende, und da dieser Ueberschuss Null sein muss, so erhält man:

$$(2) \quad \frac{d^2 V}{dx^2} + \frac{d^2 V}{dy^2} + \frac{d^2 V}{dz^2} = 0.$$

Aus dieser Gleichung folgt nun aber nach einem bekannten Satze über die Potentialfunction, dass der Punkt (x, y, z) sich *ausserhalb* derjenigen Massen, von welchen V die Potentialfunction ist, befinden muss, und da dasselbe von allen Punkten des Leiters gilt, so folgt weiter, dass die freie Electricität sich überhaupt nicht innerhalb des Leiters befinden kann, und sie kann daher während eines stationären Stromes, ebenso wie im Gleichgewichtszustande, nur an der Oberfläche angehäuft sein.

Den Umstand, dass die im Inneren des Leiters strömende Electricität keine Anziehung oder Abstossung ausübt, muss man je nach der Hypothese, dass es *zwei* Electricitäten oder nur *eine* Electricität gebe, verschieden deuten. Bei der ersten Hypothese

muss man annehmen, dass sich in jedem Raumelemente innerhalb des Leiters stets gleich viel von beiden Electricitäten befinde, welche dann mit gleicher Stromstärke nach entgegengesetzten Richtungen strömen müssen. Bei der anderen Hypothese, bei welcher vorausgesetzt wird, dass ein Raumelement eines Körpers, wenn es eine gewisse normale Quantität von Electricität enthalte, auf ein fremdes Electricitätstheilchen keine Wirkung ausübe, indem die Abstossung der Electricität durch irgend eine andere Kraft compensirt werde, und dass erst dann eine wirksame Abstossung oder Anziehung eintrete, wenn das Raumelement zu viel oder zu wenig Electricität enthalte, muss man annehmen, dass sich während eines stationären Stromes in jedem Raumelemente innerhalb des Leiters fortwährend die normale Electricitätsmenge befinde.

Es ist hier nicht der Ort, über die innere Wahrscheinlichkeit der einen oder anderen Hypothese zu sprechen, denn für die Gültigkeit der nachfolgenden Schlüsse ist es ganz gleichgültig, für welche von beiden wir uns entscheiden, und wir brauchen daher bei der Wahl nur Bequemlichkeitsrücksichten zu nehmen. In meinen früheren Aufsätzen über Maschinen-Electricität habe ich der leichteren Darstellung wegen die erstere Hypothese angenommen, in diesem dagegen werde ich aus demselben Grunde die letztere annehmen. Um alle folgenden Betrachtungen in die andere Hypothese zu übersetzen, braucht man immer nur statt Eines Stromes, welcher ¹⁾ die Electricitätsmenge Q nach Einer Richtung führt, zwei Ströme, welche die Electricitätsmengen $\frac{1}{2} Q$ und $-\frac{1}{2} Q$ nach entgegengesetzten Richtungen führen, zu substituiren, und dann dieselben Schlüsse, welche sich hier auf den einen Strom beziehen, auf beide Ströme einzeln anzuwenden.

Wir gehen jetzt zur Bestimmung der Arbeit über, welche die innerhalb des Leiters wirksame Kraft bei der Bewegung der Electricität thut.

Es sei dazu irgend ein Electricitätselement dq , während es sich auf dem Wege s fortbewegt, betrachtet. Die in die Richtung der Bahn fallende Componente der *beschleunigenden* Kraft wird für jeden Punct der Bahn durch $\frac{dV}{ds}$, und daher die Componente

¹⁾ [Während der Zeiteinheit durch eine gegebene Fläche. 1866.]

der auf dq wirkenden *bewegenden* Kraft durch $dq \cdot \frac{dV}{ds}$ dargestellt¹⁾. Die bei der Bewegung um das Bahnelement ds von der Kraft gethane Arbeit ist daher

$$(3) \quad = dq \cdot \frac{dV}{ds} ds,$$

und somit die auf der Strecke von s_0 bis s_1 gethane Arbeit

$$(4) \quad = dq \int_{s_0}^{s_1} \frac{dV}{ds} ds = (V_1 - V_0) dq,$$

worin V_0 und V_1 die zu s_0 und s_1 gehörigen Werthe von V bezeichnen.

Man sieht hieraus zunächst, dass diese Arbeit durch die am Anfangs- und Endpunkte der Bahnstrecke stattfindenden Werthe der Potentialfunction vollständig bestimmt ist, ohne dass man den Weg zwischen diesen beiden Punkten zu kennen braucht. Ferner ist das Product $V \cdot dq$ das *Potential*²⁾ der freien Electricität auf das Element dq , so dass der vorige Ausdruck die auf dem Wege von s_0 bis s_1 eingetretene Zunahme dieses Potentials darstellt, und da derselbe Ausdruck ebenso für jedes andere Electricitätselement gilt, und sich daher auch auf eine endliche Electricitätsmenge ausdehnen lässt, so erhält man folgenden Satz:

Die bei einer bestimmten Bewegung einer Electricitätsmenge von der im Leiter wirksamen Kraft gethane Arbeit ist gleich der bei der Bewegung eingetretenen Zunahme des Potentials dieser Electricitätsmenge und der freien Electricität auf einander.

Wir haben uns bei dieser Entwicklung die Bewegung der Electricität so vorgestellt, als ob eine bestimmte Electricitätsmenge den ganzen betrachteten Weg durchlaufe; es kann aber sein, dass die Bewegung der Electricität einen ganz anderen Cha-

¹⁾ [Was hier die in die Richtung der Bahn fallende Componente der Kraft genannt ist, ist zugleich die ganze Kraft, da jedes Electricitätstheilchen sich nach der Richtung bewegen muss, nach welcher die an der betreffenden Stelle herrschende Kraft wirkt. 1866.]

²⁾ Ich mache hier dieselbe Unterscheidung zwischen den Worten *Potentialfunction* und *Potential*, welche ich schon in meinen früheren Aufsätzen [s. oben S. 102] eingeführt habe.

rakter hat. Setzt man z. B. voraus, dass jedes Massenmolecül mit einer gewissen Menge von Electricität versehen sei, und denkt sich eine Anzahl solcher Molecüle 1, 2, 3, 4 etc. in einer Reihe hinter einander liegend, so kann die Electricitätsbewegung in der Weise stattfinden, dass eine kleine Quantität von 1 nach 2 geht, eine eben so grosse, aber andere Quantität von 2 nach 3, wieder eine eben so grosse aber andere von 3 nach 4 u. s. f. Für die Gültigkeit des vorigen Satzes ist es aber ganz gleichgültig, welche dieser beiden Arten von Bewegung man annimmt, denn der Satz fordert nur, dass alle Theile des ganzen Weges von einer *gleich grossen*, aber nicht, dass sie von *derselben* Electricitätsmenge durchlaufen werden.

Nach diesem Satze ist es nun auch leicht, die Arbeit zu bestimmen, welche in einem beliebigen Stücke eines von einem stationären Strome durchflossenen Leiters während der Zeiteinheit gethan wird.

Sei nämlich eine geschlossene Fläche gegeben, welche einen Theil des von dem Leiter erfüllten Raumes abgrenzt, so braucht man nur für jedes während der Zeiteinheit durch diesen abgegrenzten Raum hindurchströmende Electricitätstheilchen die Zunahme des Potentials zu bestimmen, oder, was dasselbe ist, es mit den am Eintritts- und Austrittspuncte stattfindenden Werthen der Potentialfunction zu multipliciren, und beide Producte von einander abzuziehen. Die Summe aller dieser Differenzen, welche die gesuchte Arbeitsgrösse giebt, lässt sich bequem auf folgende Weise darstellen. Sei $d\omega$ ein Element der Oberfläche des abgegrenzten Raumes, und $i d\omega$ die während der Zeiteinheit durch dasselbe hindurchströmende Electricitätsmenge, welche positiv oder negativ genommen wird, je nachdem sie aus dem Raume heraus, oder in ihn hineinströmt, und bezeichne W die innerhalb des Raumes gethane Arbeit, so ist:

$$(I.) \quad W = \int V i d\omega,$$

worin das Integral über die ganze Oberfläche genommen werden muss. Setzt man hierin nach (1):

$$i = k \frac{dV}{dN},$$

wobei die Normale N nach Aussen als positiv zu rechnen ist, so kann man diese Gleichung auch so schreiben:

$$(Ia.) \quad W = k \int V \frac{dV}{dN} d\omega.$$

An diese Gleichungen schliessen sich unmittelbar diejenigen an, welche die innerhalb des abgegrenzten Raumes *erzeugte Wärme* bestimmen.

Es muss nämlich die in demselben gethane Arbeit von einer ebenso grossen Zunahme an lebendiger Kraft begleitet sein. Die gethane Arbeit wird für unseren Fall durch die Gleichung (I.) oder (Ia.) vollständig dargestellt, da wir alle sonstigen Wirkungen, bei welchen eine Arbeit vorkommt, wie z. B. die Electrolyse, ausgeschlossen haben. Bei der lebendigen Kraft müssen wir streng genommen nicht nur die materielle Masse des Leiters, sondern auch die Electricität berücksichtigen. Die Electricitätstheilchen können nämlich auf ihrem Wege durch den Raum beschleunigt oder verzögert werden, da mit der Bedingung des stationären Zustandes zwar ausgesprochen ist, dass die Geschwindigkeit an jeder Stelle des Leiters unveränderlich, aber nicht, dass sie an den verschiedenen Stellen gleich sei. Geht z. B. der Strom durch einen Leiter mit sehr verschiedenen Querschnitten, so kann sich die Electricität an den engeren Stellen schneller bewegen als an den weiteren, ähnlich wie das Wasser eines Flusses an Stellen, wo das Flussbett beengt ist, schneller fliesst als an anderen. Da es indessen noch nicht feststeht, ob die Electricität Beharrungsvermögen, und somit die bewegte Electricität lebendige Kraft habe, und da es sich ferner, wenn man dieses auch annimmt, hier doch nicht um die ganze lebendige Kraft, sondern nur um die Veränderungen derselben handelt, so können wir diese wohl für jetzt ausser Acht lassen¹⁾. Wir haben also nur die lebendige Kraft der materiellen Masse²⁾ zu betrachten, und da der Voraussetzung

¹⁾ Ich will hierbei bemerken, dass dasselbe schon stillschweigend bei der Annahme des Ohm'schen Gesetzes geschehen ist. Wenn nämlich die Gleichung (I) $i = k \frac{dV}{dN}$ richtig ist, so hängt die an einem bestimmten Punkte stattfindende Geschwindigkeit der Electricität nach Grösse und Richtung nur von der an *diesem* Punkte wirksamen Kraft ab, und es muss daher das Beharrungsvermögen der Electricität entweder Null, oder doch so klein sein, dass die Kraft, welche nöthig ist, um solche Geschwindigkeitsänderungen, wie sie im Leiter vorkommen, zu bewirken, gegen die Kraft, welche zur Ueberwindung des Leitungswiderstandes nöthig ist, vernachlässigt werden kann.

²⁾ [Der Masse des Leiters. 1866.]

nach keine äusserlich wahrnehmbare Bewegung derselben hervor-
gebracht ist, so bleibt nur die Vermehrung oder Verminderung
der Wärmemenge übrig. Man kann dieses kurz so aussprechen:
die ganze Arbeit ist zur Ueberwindung des Leitungswiderstandes
verwandt, und diese wiederum hat in ähnlicher Weise, wie die
Ueberwindung einer Reibung, die Entstehung einer der Arbeit
äquivalenten Wärmemenge zur Folge.

Nennen wir nun das Wärme-Aequivalent für die Einheit der
Arbeit A , und bezeichnen die während der Zeiteinheit in dem ab-
gegrenzten Raume erzeugte Wärme mit H , so ist:

$$(5) \quad H = A \cdot W,$$

und somit nach (I.) und (Ia.):

$$(II) \quad H = A \cdot \int V i d\omega$$

$$(IIa.) \quad H = A \cdot k \int V \frac{dV}{dN} d\omega.$$

Die in den Gleichungen (I.), (Ia.), (II.) und (IIa.) enthaltenen
Integrale lassen in den in der Praxis vorkommenden Fällen ge-
wöhnlich grosse Vereinfachungen zu.

Ist die Fläche, welche den betrachteten Raum abgrenzt, zum
Theil zugleich die Oberfläche des Leiters, und vernachlässigen
wir die geringe Electricitätsmenge, welche der Leiter während
des Stromes an die umgebende Luft abgibt, gegen die ganze ihn
durchströmende Electricitätsmenge, so brauchen wir diesen Theil
der Fläche bei der Integration gar nicht zu berücksichtigen. Bil-
det z. B. wie es gewöhnlich der Fall ist, der Leiter einen langge-
streckten Körper, welcher seiner Länge nach von der Electricität
durchströmt wird, und betrachten wir von ihm ein zwischen zwei
Querschnitten liegendes Stück, so brauchen wir die Integration
nur für die Flächen dieser beiden Querschnitte auszuführen.

Hat ferner der Leiter an der Stelle, wo sich der eine Quer-
schnitt befindet, eine angenähert prismatische oder cylindrische
Gestalt, so dass man annehmen kann, dass die Electricitätstheil-
chen sich hier alle unter einander und mit der Axe parallel be-
wegen, so muss auch die treibende Kraft hier diese Richtung ha-
ben. Legt man daher ein rechtwinkliges Coordinatensystem so,
dass die Coordinatenaxe der x mit der Axe des Leiters parallel
ist, so stellt $\frac{dV}{dx}$ die ganze treibende Kraft dar, und $\frac{dV}{dy}$ und $\frac{dV}{dz}$

sind Null. Daraus folgt, dass wenn der Querschnitt gegen die Axe senkrecht genommen ist, innerhalb desselben V constant sein muss, und man kann also schreiben:

$$\int V i d\omega = V \int i d\omega.$$

Hierin stellt das Integral $\int i d\omega$, negativ oder positiv genommen, je nachdem dieser Querschnitt in Bezug auf die Richtung des Stromes der erste oder zweite ist, die ganze während der Zeiteinheit durch den Querschnitt strömende Electricitätsmenge dar, welche man gewöhnlich die *Intensität* des Stromes nennt, und welche wir daher mit J bezeichnen wollen, wodurch der vorige Ausdruck in

$$\mp V \cdot J$$

übergeht. Nehmen wir nun an, dass bei dem anderen Querschnitte dieselben Bedingungen erfüllt seien, und bezeichnen die im ersten und zweiten Querschnitte geltenden Werthe von V resp. mit V_0 und V_1 , so ist die innerhalb des ganzen Stückes gethane Arbeit:

$$(6) \quad W = (V_1 - V_0) \cdot J,$$

und die erzeugte Wärme:

$$(7) \quad H = A (V_1 - V_0) \cdot J.$$

Nun ist aber nach dem Ohm'schen Gesetze:

$$(8) \quad J = \frac{V_1 - V_0}{l},$$

worin l den Leitungswiderstand des zwischen den beiden Querschnitten liegenden Stückes bedeutet, und dadurch gehen die beiden vorigen Gleichungen über in:

$$(9) \quad W = l \cdot J^2$$

$$(10) \quad H = A \cdot l \cdot J^2.$$

Die letztere dieser Gleichungen enthält die beiden Eingangs erwähnten von Joule gefundenen, und von Lenz und Becquerel bestätigten Gesetze.

ABHANDLUNG XII.

Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die thermoelectrischen Erscheinungen.

Vorgetragen in der Berliner Acad. Nov. 1853, abgedruckt in Poggendorff's Annalen, Decemberheft 1853, Bd. XC, S. 513.

In dem [vorstehenden] Aufsätze wurden die Wirkungen des als stationär vorausgesetzten Stromes nur innerhalb eines *homogenen* Leiters betrachtet, von welchem noch angenommen wurde, 1) dass er durch den Strom weder eine mechanische noch eine chemische Veränderung erleide, und 2) dass keinerlei inducirende Wirkungen zwischen ihm und anderen Leitern oder Magneten stattfinden. In diesem Falle war nur die Kraft zu betrachten, welche den Leitungswiderstand überwindet, und die von dieser Kraft gethane Arbeit, sowie die damit verbundene Wärmeerzeugung wurden dort ermittelt, und die Uebereinstimmung der so gefundenen Resultate mit der Erfahrung nachgewiesen.

In dem Nachfolgenden wollen wir die beiden zuletzt angeführten Bedingungen ebenfalls beibehalten, dagegen wollen wir statt des homogenen Leiters einen solchen betrachten, der aus mehreren ohne Electrolyse leitenden Stoffen zusammengesetzt ist, wobei es hauptsächlich die an den Berührungsflächen je zweier Stoffe stattfindenden Vorgänge sind, welche unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen werden.

Man pflegt es als eine durch electroskopische Versuche hinlänglich erwiesene Thatsache zu betrachten, dass bei der Berüh-

zung zweier verschiedener Stoffe eine electriche Spannungsdifferenz zwischen ihnen eintrete, indem sich die Electricität ungleich unter ihnen theile. Hiernach muss man für den Zustand des Gleichgewichtes annehmen, dass die Potentialfunction zwar innerhalb eines jeden einzelnen Stoffes constant sei, aber in zwei sich berührenden Stoffen verschiedene Werthe habe¹⁾, und für den während eines continüirlichen Stromes stattfindenden Zustand, dass die Potentialfunction sich innerhalb jedes einzelnen Stoffes nur allmählig, an der Berührungsfäche zweier Stoffe aber plötzlich ändere.

Wir wollen diese Thatsache vorläufig ebenfalls als feststehend annehmen und zu weiteren Schlüssen benutzen. Die Vergleichung der letzteren mit der Erfahrung kann dann ihrerseits wieder dazu dienen, die Zulässigkeit jener Annahme zu prüfen. Bezeichnen wir also die Potentialfunction innerhalb des ersten und zweiten Stoffes zur Unterscheidung mit V_1 und V_2 , so findet für je zwei Punkte, welche sich zu beiden Seiten der Berührungsfäche sehr nahe gegenüberliegen, die Gleichung

$$(1) \quad V_2 - V_1 = E$$

statt, worin E eine von der Beschaffenheit der sich berührenden Stoffe abhängige Grösse ist, welche wir im Folgenden immer kurz die *electriche Differenz* nennen wollen²⁾.

Man darf diese plötzliche Aenderung der Potentialfunction natürlich nicht im streng mathematischen Sinne als einen Sprung betrachten, welcher in einer mathematischen Fläche stattfindet, sondern nur als eine sehr schnelle Aenderung in der Nähe dieser Fläche. Zur Erklärung derselben muss man, wie schon mehrfach, und besonders bestimmt neuerdings von Helmholtz³⁾ ausgesprochen ist, zwei zu beiden Seiten der Berührungsfäche sich gegenüberliegende entgegengesetzt electriche Schichten annehmen.

¹⁾ In electrostatischen Untersuchungen legt man gewöhnlich den Satz zu Grunde, dass in einem ganzen Systeme unter sich verbundener Leiter im Zustande des Gleichgewichtes die Potentialfunction überall denselben Werth habe; dadurch sollen aber die durch Verschiedenheit der Stoffe bedingten Unterschiede nicht bestritten werden, sondern sie sind nur ihrer Kleinheit wegen vernachlässigt, da man es in der Electrostatik gewöhnlich mit viel grösseren Unterschieden zu thun hat.

²⁾ [Bezeichnender würde der in neuerer Zeit von mir gebrauchte Ausdruck Potentialniveaudifferenz sein. 1866.]

³⁾ Pogg. Ann. Bd. 89.

also eine ähnliche Anordnung, wie bei einer geladenen Leidener Flasche oder Franklin'schen Tafel.

Es entsteht nun aber die Frage, was es für eine Kraft ist, welche diese beiden Schichten, die doch durch keinen nichtleitenden Körper von einander getrennt sind, hindert, sich in ihrem electricischen Zustande auszugleichen, und welche sogar, wenn die Electricität einen anderen Weg zur Ausgleichung hat, in demselben Maasse, wie dadurch die Differenz an der Berührungsfäche geringer werden würde, immer neue Electricität von der negativen nach der positiven Seite hinübertreibt, und so einen fortwährenden electricischen Strom möglich macht.

Helmholtz spricht sich darüber in seiner Schrift „über die Erhaltung der Kraft“ S. 47 folgendermaassen aus: „Es lassen sich nämlich offenbar alle Erscheinungen in Leitern erster Klasse (d. h. solchen, in denen die Leitung der Electricität ohne Electrolyse stattfindet) herleiten aus der Annahme, dass die verschiedenen chemischen Stoffe verschiedene Anziehungskräfte haben gegen die beiden Electricitäten ¹⁾, und dass diese Anziehungskräfte nur in unmessbar kleinen Entfernungen wirken, während die Electricitäten aufeinander es auch in grösseren thun. Die Contactkraft würde danach in der Differenz der Anziehungskräfte bestehen, welche die der Berührungsstelle zunächst liegenden Metalltheilchen auf die Electricitäten dieser Stelle ausüben, und das electricische Gleichgewicht eintreten, wenn ein electricisches Theilchen, welches von dem einen zum anderen übergeht, nichts mehr an lebendiger Kraft verliert oder gewinnt.“

Mit dieser Erklärung stimmen meines Wissens auch die Ansichten der meisten anderen Physiker überein, wenn die darüber vorhandenen Aussprüche auch minder klar und bestimmt sind; dessen ungeachtet glaube ich ihr wenigstens theilweise widersprechen zu müssen. Ob überhaupt eine electricische Differenz in der hier angegebenen Weise bloss durch die verschiedenen Anziehungskräfte verschiedener chemischer Stoffe gegen die Electricität hervorgebracht wird, mag vorläufig dahingestellt bleiben, dass sich

¹⁾ Ob man zwei Electricitäten oder nur eine annimmt, ist hierbei gleichgültig. Wenn ich daher im Folgenden der Bequemlichkeit wegen, übereinstimmend mit meinem vorigen Aufsätze, immer nur von Einer Electricität spreche, so hat das auf die Resultate gar keinen Einfluss, da sich, wie ich schon dort erwähnt habe, alle Schlüsse leicht aus der einen Hypothese in die andere übersetzen lassen.

aber hieraus, wie behauptet wird, *alle* Erscheinungen in Leitern erster Klasse herleiten lassen, muss ich bestreiten. Zur Erklärung der thermoelectrischen Ströme, und der von Peltier entdeckten, durch einen electricischen Strom verursachten Wärme- und Kälte-erregung an der Berührungsstelle zweier Stoffe reicht diese Annahme nicht hin, sondern dazu ist eine andere Annahme nothwendig, nämlich die, *dass die Wärme selbst bei der Bildung und Erhaltung der electricischen Differenz an der Berührungsstelle wirksam ist, indem die Molecularbewegung, welche wir Wärme nennen, die Electricität von dem einen Stoffe zum anderen zu treiben strebt, und nur durch die entgegenwirkende Kraft der beiden dadurch gebildeten electricischen Schichten, wenn diese eine gewisse Dichtigkeit erreicht haben, daran verhindert werden kann.*

Um dieses zuerst aus den thermoelectrischen Strömen nachzuweisen, denken wir uns irgend eine aus zwei Stoffen, als welche wir der Regel nach Metalle annehmen können, gebildete Kette gegeben. Wenn sich die ganze Kette in gleicher Temperatur befindet, so sind natürlich die electricischen Differenzen an den beiden Berührungsstellen gleich gross, und die Potentialfunction kann daher in jedem Metalle für sich einen constanten Werth haben, wie es dem Gleichgewichtszustande entspricht. Werden nun aber die beiden Berührungsstellen in verschiedene Temperaturen gebracht, so entsteht ein Strom, und daraus muss man schliessen, dass in Bezug auf die Vertheilung der Electricität eigenthümliche Bedingungen eingetreten sind, die sich durch keinen Gleichgewichtszustand erfüllen lassen.

Solche Bedingungen lassen sich aus der Annahme, dass die electricischen Differenzen nur durch die verschiedenen Anziehungskräfte chemisch verschiedener Stoffe gegen die Electricität hervorgebracht werden, nicht herleiten. Zunächst ist es überhaupt sehr unwahrscheinlich, dass solche Anziehungskräfte sich mit der Temperatur ändern sollten, und wenn dieses nicht der Fall wäre, so würde die Wärmevertheilung auf die Electricitätsvertheilung gar keinen Einfluss haben. Aber wenn man auch diesen Einwand fallen lässt, und die Abhängigkeit der Anziehungskräfte von der Temperatur als möglich zugiebt, so ist damit doch zur Erklärung einer fortwährenden Bewegung der Electricität noch gar nichts gewonnen, denn alsdann würde einfach jeder Theil der Kette so viel Electricität zu sich heranziehen, wie seiner augenblicklichen Anziehungskraft entspräche, und würde diese, so lange die Tem-

peraturverhältnisse der Kette dieselben blieben, festhalten. Man kann denselben Schluss auch in folgender Weise aussprechen. Wenn ein Stoff bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Anziehungskräfte gegen die Electricität besässe, so würden sich zwei verschieden warme Theile desselben Stoffes in dieser Beziehung eben so zu einander verhalten, wie zwei verschiedene Stoffe bei gleicher Temperatur, so dass auch zwischen ihnen eine electricische Differenz entstehen müsste. Hiernach würde eine Temperaturverschiedenheit in den Theilen einer thermoelectrischen Kette gerade so wirken, *wie eine vermehrte Stoffverschiedenheit bei gleicher Temperatur*, welche wohl einen veränderten electricischen Gleichgewichtszustand, aber nie einen dauernden electricischen Strom zur Folge haben kann.

Anders verhält es sich, wenn man annimmt, dass die Wärme selbst bei der Bildung der electricischen Differenzen an den Berührungstellen wirksam sei. Diese Annahme macht es nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich, dass die Grösse der Differenzen von den dort stattfindenden Temperaturen abhängt, und giebt dabei doch durchaus keine Veranlassung zu dem Schlusse, dass auch zwischen den verschieden warmen Theilen eines und desselben Stoffes entsprechende electricische Differenzen entstehen müssen. Man erhält also bei dieser Annahme in der That den eigenthümlichen Fall, dass einerseits die Verschiedenheit der electricischen Differenzen an den beiden Berührungstellen es nothwendig macht, dass die Potentialfunction in den verschiedenen Theilen der einzelnen Stoffe *verschiedene* Werthe besitzt, und dass sich andererseits innerhalb jedes einzelnen Stoffes der electricische Zustand so auszugleichen sucht, dass die Potentialfunction in allen seinen Theilen *denselben* Werth hat. Diese beiden Bedingungen lassen sich durch einen Gleichgewichtszustand nicht gleichzeitig erfüllen, sondern erfordern einen continuirlichen Strom, ganz so, wie es der wirklichen Beobachtung entspricht.

Wir wenden uns nun zu der zweiten der oben erwähnten Erscheinungen, zu der von Peltier entdeckten, an der Berührungsfläche zweier Stoffe durch einen electricischen Strom verursachten Wärme- oder Kälteerregung. Von dieser Wirkung gilt natürlich dasselbe, was oben von der Veränderung der Potentialfunction gesagt ist, dass sie nicht auf eine mathematische Fläche beschränkt sein kann, sondern über den körperlichen Raum einer, wenn auch nur sehr dünnen Schicht vertheilt sein muss. Wir wollen diese

Schicht, welche jedenfalls die beiden oben erwähnten electricischen Schichten und den zwischen ihnen befindlichen Raum in sich begreift, die *Uebergangsschicht* nennen. Zur Erklärung der in dieser Schicht stattfindenden Erzeugung oder Vernichtung von Wärme muss eine entsprechende, von irgend einer Kraft gethane positive oder negative mechanische Arbeit nachgewiesen werden.

Bevor ich auf die Betrachtung dieser Arbeit speciell eingehen kann, muss ich zur Verständigung ein Paar allgemeine Bemerkungen über die mechanische Arbeit und ihren Zusammenhang mit der Kraft voraufschieken. Wenn ein Punct sich unter dem Einflusse einer Kraft bewegt, so nennt man bekanntlich das Product der Weglänge und der in die Richtung des Weges fallenden Kraftcomponente die mechanische Arbeit. Bei dieser Arbeit scheint es mir aber zweckmässig, sie so viel wie möglich, und mehr als es gewöhnlich geschieht, *ausdrücklich* auf die bei ihrer Bestimmung berücksichtigte Kraft zu beziehen, denn häufig kommt es vor, dass auf einen Punct mehrere Kräfte gleichzeitig wirken, welche man nicht in ihrer gemeinsamen Resultante, sondern einzeln betrachten will, und besonders hat man es bei den durch Maschinen hervorgebrachten Bewegungen fast immer mit zwei verschiedenen Kräften, der treibenden und der widerstehenden, zu thun. In solchen Fällen sind in derselben Bewegung mehrere Arbeitsgrössen enthalten, welche streng unterschieden werden müssen, und bei denen eine Unbestimmtheit des Ausdruckes leicht zu Verwirrungen führen kann. — Ferner bezeichnet man die Arbeit, je nachdem die Bewegung mit der wirksamen Kraftcomponente gleich- oder ihr entgegengerichtet ist, als *positiv* oder *negativ*. Ich finde aber, dass es häufig zur bequemeren Verbindung der Arbeit mit der Kraft, und überhaupt zur leichteren Darstellung wünschenswerth ist, diesen Unterschied auch durch das Verbum ausdrücken zu können, und zu diesem Zwecke schlage ich vor, die Arbeit im ersteren Falle eine von der Kraft *gethane*, im letzteren eine von der Kraft *erlittene* zu nennen, so dass also der Ausdruck „die Kraft erleidet eine Arbeit“ so viel bedeutet, als „sie thut eine negative Arbeit“.

Indem wir nun zur Betrachtung der innerhalb der Uebergangsschicht stattfindenden Vorgänge schreiten, wollen wir dabei zunächst wieder von der von Helmholtz ausgesprochenen Annahme ausgehen. Nach dieser wirken auf ein in diesem Raume befindliches Electricitätstheilchen zwei verschiedene Kräfte, er-

stens eine rein electriche Kraft, indem das Theilchen zwischen den beiden electriche Schichten von der einen angezogen und von der anderen abgestossen wird, und zweitens eine Molecularkraft, indem das Theilchen von den auf beiden Seiten befindlichen verschiedenartigen Molecülen verschieden stark angezogen wird. Wenn sich der Gleichgewichtszustand hergestellt hat, so wirken sich diese beiden Kräfte mit gleicher Stärke entgegen, so dass beim Uebergange des Theilchens eine eben so grosse Arbeit von der einen erlitten, wie von der anderen gethan werden würde, und daher, wie es auch Helmholtz ausspricht, weder ein Gewinn noch ein Verlust an lebendiger Kraft eintreten könnte. Während eines Stromes dagegen ist die electriche Kraft ein wenig grösser oder kleiner, als die Molecularkraft, so dass das Electricitätstheilchen jener oder dieser folgen muss. Man kann dieses Verhältniss am einfachsten dadurch darstellen, dass man die während des Gleichgewichts wirksamen einander gleichen Kräfte auch jetzt ganz unverändert beibehält, ausserdem aber noch eine kleine electriche Kraft als dritte hinzufügt, welche nach der einen oder anderen Seite gerichtet ist, und gerade nur dazu hinreicht, den Leitungswiderstand innerhalb der Uebergangsschicht zu überwinden, und so die Electricität in Bewegung zu erhalten. Diese Kraft ist ganz dieselbe, welche bei gleicher Stromstärke auch in jeder mit einem gleichen Leitungswiderstand versehenen Schicht eines homogenen Leiters vorhanden sein muss, und somit können auch die von ihr gethane Arbeit und erzeugte Wärme keine anderen sein, als die, welche in einer solchen homogenen Schicht vorkommen, und welche bei der Kleinheit des Leitungswiderstandes einer so dünnen Schicht hier vernachlässigt werden können. Die an der Berührungsstelle stattfindende *eigenthümliche* Erscheinung, welche von Peltier beobachtet ist, bleibt bei dieser Annahme also unerklärt.

Wir wollen nun in gleicher Weise von der anderen Annahme ausgehen, nach der es die Wärme ist, welche innerhalb der Uebergangsschicht die Electricität von der einen nach der anderen Seite zu treiben strebt, und dadurch der electriche Kraft entgegenwirkt. Während des Gleichgewichtszustandes wird dieses Streben von der electriche Kraft gerade compensirt; während eines Stromes dagegen ist die letztere, wie vorher erwähnt, etwas vergrössert oder verkleinert und dadurch wird der Uebergang der Electricität in der einen oder anderen Richtung veranlasst.

Dabei thut oder erleidet die electriche Kraft eine gewisse Arbeit, und diese kann nicht durch eine entgegengesetzte Arbeit einer anderen Kraft aufgehoben werden, da unserer Annahme nach keine zweite Kraft vorhanden ist, sondern die Wirkungen, welche man einer solchen zuschreiben zu müssen glaubte, durch die Wärme, also durch eine *Bewegung*, hervorgebracht werden. Demnach muss jene ganze Arbeit eine äquivalente Vermehrung oder Verminderung der lebendigen Kraft zur Folge haben, und daraus erhalten wir, da lebendige Kraft hier nur in der Form von Wärme vorkommt, die von Peltier beobachtete Wärme- oder Kälte-erregung.

Ich glaube den ganzen Zustand in der Uebergangsschicht am besten mit dem vergleichen zu können, wenn ein in einer ausdehnsamen Hülle befindliches Quantum Gas durch einen äusseren Druck zusammengehalten wird, während die Wärmebewegung seiner Molecüle es auszudehnen sucht. Wird die äussere Kraft, welche vorher dem Ausdehnungsbestreben der Wärme gerade das Gleichgewicht hielt, ein Wenig vergrössert oder verkleinert, so drückt sie das Gas weiter zusammen oder lässt es sich weiter ausdehnen; dabei thut oder erleidet sie eine gewisse Arbeit, und zugleich wird in dem Gase eine äquivalente Menge Wärme erzeugt oder vernichtet¹⁾.

¹⁾ In meinen Aufsätzen über die bewegende Kraft der Wärme, in welchen ich auf dieses Verhalten des Gases etwas näher eingegangen bin, habe ich den positiven und negativen Sinn der Arbeit anders bestimmt, als hier. Indem ich nämlich dort das Ausdehnungsbestreben der Wärme, welches auf die beweglichen Theile der Hülle, z. B. auf einen Stempel, nach Art einer bewegenden Kraft wirkt, als die für uns nützliche Kraft betrachtete, bezog ich die vorkommenden Arbeitsgrössen auf sie, und nicht auf den entgegenwirkenden Druck, und musste daher eine mit Ueberwindung des Druckes stattfindende Ausdehnung als positive, und eine Zusammendrückung als negative Arbeit bezeichnen. Dadurch entstand die in mancher Beziehung bequeme Ausdrucksweise, dass zur Erzeugung von Arbeit Wärme verbraucht werde, und umgekehrt, so dass die Summe von Wärme und Arbeit constant sei. In meinen Untersuchungen über die Electricität dagegen, in welchen es sich nicht um eine von der Wärme selbst ausgeübte bewegende Kraft, sondern nur um die durch andere Kräfte verursachte Vermehrung oder Verminderung der Wärme handelte, musste ich die Arbeit immer auf diese anderen Kräfte beziehen, und diese Art der Bestimmung habe ich auch im vorliegenden Aufsätze beibehalten. Demgemäss hat sich natürlich auch die obige Ausdrucksweise dahin ändern müssen, dass eine positive Arbeit eine Vermehrung und eine negative Arbeit eine Verminderung der lebendigen Kraft oder Wärme zur Folge hat.

Es hat sich also ergeben, dass, wenn man an der Berührungsstelle zweier Stoffe eine durch die Wärme verursachte electriche Differenz annimmt, dann die durch den Strom je nach seiner Richtung erregte Wärme oder Kälte eine nothwendige Folge davon ist. Demgemäss können wir nun auch umgekehrt die letztere Erscheinung als einen Beweis für das Vorhandensein, und zugleich als ein Maass jener electriche Differenz betrachten. Hiermit scheint aber eine andere Thatsache im Widerspruche zu stehen. Da nämlich die Wärme- oder Kälteerregung am stärksten beim Wismuth und Antimon stattfindet, so muss man schliessen, dass zwischen diesen beiden Metallen auch die electriche Differenz am grössten ist; electroscopische Versuche dagegen zeigen zwischen anderen Metallen, wie z. B. Kupfer und Zink, viel grössere Differenzen, als zwischen Wismuth und Antimon. Dieser Widerspruch lässt sich auf zwei verschiedene Weisen erklären.

Erstens kann man annehmen, dass ausser der durch die Wärme verursachten electriche Differenz gleichzeitig noch eine andere bestehe, welche in der von Helmholtz angegebenen Weise nur durch die verschiedenen Molecularanziehungen hervorgebracht werde, und dass diese, wenn sie auch auf die thermoelectrischen Erscheinungen keinen Einfluss übe, doch bei den electroscopischen Erscheinungen zur vollen Geltung komme, und sich dabei sogar meistens als die grössere von beiden erweise. Zweitens kann man annehmen, dass die bei electroscopischen Versuchen beobachtete Differenz nicht durch die unmittelbare Berührung der beiden untersuchten Stoffe, z. B. des Kupfers und Zinks, entstehe, und überhaupt gar nicht zur Zahl derjenigen Erscheinungen gehöre, welche bei der Berührung von nur Leitern *erster* Klasse eintreten, sondern zur Zahl derer, welche durch die Mitwirkung von Leitern *zweiter* Klasse (d. h. von solchen, die die Electricität durch Electrolyse leiten) veranlasst werden. Man kann in dieser Beziehung anführen, dass bei einem electroscopischen Versuche, selbst wenn die untersuchten Metalle mit keinem fremden Körper, wie z. B. mit der Hand, sondern nur unter sich in Berührung gebracht werden, dadurch doch die Mitwirkung fremder Stoffe nicht ganz ausgeschlossen werden könne, denn die Metalle selbst seien an ihrer Oberfläche von einer Schicht comprimierter Gase und vielleicht auch condensirter Dämpfe bedeckt, welche bei nicht zusammengelötheten, sondern nur zusammengedrückten Metallstücken den wirklich metallischen Contact verhindere, und durch ihr Da-

zwischenzutreten die electroskopischen Erscheinungen wesentlich modificire.

Welche von diesen beiden Erklärungsarten vorzuziehen ist, soll hier nicht erörtert werden, da es für die Untersuchung der thermoelectrischen Ströme und ihrer Wirkungen gleichgültig ist. Für diese genügt es, wenn *die durch die Wärme verursachte electricische Differenz dem obigen Schlusse gemäss als existirend anerkannt wird*, denn nur mit ihr haben wir es hier zu thun, und wenn daher im Folgenden kurz von der electricischen Differenz die Rede ist, so soll damit immer nur diese eine gemeint sein, ganz abgesehen davon, ob daneben noch eine andere besteht, oder nicht.

Wenn wir nach diesen allgemeinen Betrachtungen nun für die innerhalb der Uebergangsschicht gethane Arbeit und erzeugte Wärme bestimmte Formeln aufstellen wollen, so können wir dazu genau dieselben Schlüsse anwenden, welche ich in meinem [vorstehenden] Aufsätze in Bezug auf die innerhalb eines homogenen Leiters stattfindenden Vorgänge auseinandergesetzt habe. Daraus ergiebt sich, dass auch in der Uebergangsschicht *die beim Durchgange einer gegebenen Electricitätsmenge gethane Arbeit durch die Zunahme des Potentials dieser Electricitätsmenge und der freien Electricität auf einander ausgedrückt wird*. Bezeichnen wir daher die während der Zeiteinheit hindurchgehende Electricitätsmenge mit J , und die Differenz der Werthe der Potentialfunction zu beiden Seiten der Uebergangsschicht, welche wir einfach die electricische Differenz genannt haben, und zwar in der Weise gerechnet, dass der erste Werth vom zweiten abgezogen wird, wie in Gleichung (1) mit E , so ist die während der Zeiteinheit gethane Arbeit:

$$(2) \quad W = E \cdot J,$$

und dem entsprechend die erzeugte Wärme:

$$(3) \quad H = A \cdot E \cdot J,$$

worin A das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit bedeutet.

Da hiernach die Arbeit in den Uebergangsschichten nach demselben Gesetze bestimmt wird, wie in den homogenen Leitern, so kann man die Bestimmung auch gleich für beide zusammen ausführen, und erhält dadurch eine erweiterte Anwendung der schon auf S. [171] u. f. meines früheren Aufsatzes entwickelten Ausdrücke. Sei nämlich ein beliebig gestaltetes Stück eines Leiters gegeben, welches jetzt nicht, wie dort vorausgesetzt wurde, homogen zu sein

braucht, sondern aus mehreren leitenden Stoffen zusammengesetzt sein kann, so erhält man die während der Zeiteinheit in demselben gethane Arbeit nach jenem Gesetze einfach dadurch, dass man für jedes während der Zeiteinheit hindurchströmende Electricitätstheilchen, mag es auf seinem Wege aus einem Stoffe in einen anderen übergegangen sein oder nicht, die Zunahme des Potentials bestimmt, wozu man es nur mit den am Eintritts- und Austrittspuncte stattfindenden Werthen der Potentialfunction zu multipliciren, und dann das erste Product vom zweiten abzuziehen braucht. Sei also $d\omega$ ein Element der das betrachtete Leiterstück einschliessenden Fläche, V der dort stattfindende Werth der Potentialfunction, und $i d\omega$ die während der Zeiteinheit durch das Element strömende Electricitätsmenge, welche positiv oder negativ zu nehmen ist, je nachdem sie aus dem eingeschlossenen Raume heraus oder in ihn hineinströmt, so ist die in dem Leiterstücke gethane Arbeit:

$$(4) \quad W = \int V i d\omega,$$

worin das Integral über die ganze Fläche ausgedehnt werden muss. Bezeichnet k das Leitungsvermögen des Stoffes, in welchem sich das Flächenelement $d\omega$ befindet, und ist N die auf dem Elemente errichtete Normale, nach Aussen hin als positiv gerechnet, so ist:

$$i = k \frac{dV}{dN}$$

und somit:

$$(4a) \quad W = \int k V \frac{dV}{dN} d\omega.$$

Ebenso ist die in dem Leiterstücke während der Zeiteinheit erzeugte Wärme:

$$(5) \quad H = A \int V i d\omega,$$

$$(5a) \quad H = A \int k V \frac{dV}{dN} d\omega.$$

Diese Gleichungen unterscheiden sich von den in meinem früheren Aufsatze gegebenen nur dadurch, dass die Grösse k , welche dort, wo nur Ein Stoff vorkam, constant war, hier in den verschiedenen Stoffen verschiedene Werthe hat, und daher nicht wie dort als einfacher Factor vor das Integralzeichen, sondern unter dasselbe gestellt ist.

Wir wollen nun eine Thermokette im Ganzen betrachten, und dazu zunächst eine solche wählen, die nur aus zwei Metallen besteht. Die Metalle mögen a und b und ihre beiden Berührungstellen c und c' heissen. Um die electricischen Differenzen an diesen Berührungstellen durch einfache Zeichen vollständig darstellen zu können, so dass daraus nicht nur ihre absolute Grösse sondern auch der positive und negative Sinn ersichtlich ist, müssen wir eine bestimmte Stromrichtung als die positive feststellen, und dann die Differenzen an beiden Stellen in derselben Ordnung bilden. z. B. so, wie in der Gleichung (1), dass der erste Werth der Potentialfunction vom zweiten abgezogen wird. Die in dieser Weise bestimmten Differenzen mögen resp. E und E' heissen, dann wird die Intensität J des durch sie veranlassten Stromes nach dem Ohm'schen Gesetze durch den Ausdruck:

$$(6) \quad J = - \frac{E + E'}{L}$$

dargestellt, worin L den Leitungswiderstand der ganzen Kette bedeutet ¹⁾. Die hierin vorkommende negative Summe $-(E + E')$

¹⁾ Man kann diesen Ausdruck leicht aus dem Theile des Ohm'schen Gesetzes, welcher sich nur auf einen einzelnen homogenen Leiter bezieht, und welchen ich schon in meinem früheren Aufsätze angewandt habe, ableiten. Bezeichnet man nämlich die speciellen Werthe, welche die Potentialfunction dicht neben den beiden Berührungsflächen besitzt, in a mit V_a und V'_a und in b mit V_b und V'_b , und den Leitungswiderstand des Leiters a von der einen Berührungsstelle bis zur anderen mit l_a und ebenso den des Leiters b mit l_b , so erhält man für die Stromstärke in der Richtung $acbc'a$ in beiden Leitern einzeln die Ausdrücke:

$$\text{Stromstärke in } a = \frac{V_a - V'_a}{l_a}$$

$$\text{Stromstärke in } b = \frac{V'_b - V_b}{l_b}$$

Da diese beiden Stromstärken einander gleich sein müssen, so folgt:

$$\frac{V_a - V'_a}{l_a} = \frac{V'_b - V_b}{l_b}$$

Wendet man auf diese Gleichung die beiden Gleichungen an, welche sich unmittelbar aus der Definition von E und E' ergeben, nämlich $V_b - V_a = E$ und $V'_a - V'_b = E'$, und setzt zugleich $l_a + l_b = L$, so kommt in Uebereinstimmung mit (6):

$$\frac{V_a - V'_a}{l_a} = \frac{V'_b - V_b}{l_b} = - \frac{E + E'}{L}$$

ist die Grösse, welche man nach Ohm die electromotorische Kraft der Kette nennt. Befinden sich beide Berührungsstellen in gleicher Temperatur, so sind die Differenzen E und E' numerisch gleich, aber von entgegengesetzten Vorzeichen, so dass ihre Summe Null ist; bei verschiedenen Temperaturen dagegen können wir dem Obigen nach auch jene Differenzen als verschieden betrachten, und erhalten daher, wie es nach der Gleichung sein muss, wenn ein Strom entstehen soll, eine Summe von angebarbarer Grösse.

Aus der Gleichung (6) ergeben sich auch sofort die Ausdrücke für die in den verschiedenen Theilen der Kette gethane Arbeit und erzeugte Wärme. Bei den Uebergangsschichten brauchen wir nur in die Gleichung (2) für J seinen Werth zu setzen, und in Bezug auf die homogenen Theile a und b wenden wir den experimentell bekannten und in meinem früheren Aufsätze auch theoretisch entwickelten Satz an, dass die in einem Leiter während der Zeiteinheit gethane Arbeit durch das Product aus dem Leitungswiderstande in das Quadrat der Stromstärke ausgedrückt wird. Hierdurch erhalten wir folgende drei Arbeitsgrössen:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{in der Uebergangsschicht bei } c \quad - E \cdot \frac{E+E'}{L} \\ \text{in der Uebergangsschicht bei } c' \quad - E' \cdot \frac{E+E'}{L} \\ \text{in den homogenen Leitern } a \text{ und } b \quad \frac{(E+E')^2}{L} \end{array} \right.$$

und dieselben Ausdrücke stellen auch, wenn sie alle noch mit dem Wärmeäquivalente für die Einheit der Arbeit A multiplicirt werden, die in den entsprechenden Räumen erzeugten Wärmemengen dar.

Die Summe der beiden ersten Ausdrücke ist stets negativ, indem sie sich in einen Bruch zusammenziehen lässt, dessen Zähler ein negatives Quadrat ist, und dessen Nenner seiner Bedeutung nach nur positiv sein kann. Dieses Resultat liess sich auch unmittelbar aus der blossen Betrachtung der Gleichung (6) schliessen. Darin erkennt man nämlich aus dem auf der rechten Seite stehenden Minuszeichen, dass der Strom immer diejenige Richtung annimmt, in welcher die Summe der beiden electricen Differenzen negativ, und welche somit den in den Uebergangsschichten wirksamen electricen Kräften, wenn beide in Eine zusammengefasst werden, entgegengesetzt ist. Diese scheinbar unnatürliche Bewe-

gung der Electricität, bei welcher die electricischen Kräfte eine Arbeit *erleiden*, wird, wie oben erwähnt, durch die Wärme hervorgerufen. — Der letzte Ausdruck erweist sich durch seine quadratische Form sogleich als wesentlich positiv, und dieses entspricht auch der Natur der Sache, denn in den homogenen Leitern hat die electricische Kraft nur den Leitungswiderstand zu überwinden, welcher einer Reibung zu vergleichen ist, und daher keine der electricischen Kraft entgegengesetzte Bewegung veranlassen kann.

Bildet man die Summe aller drei Ausdrücke, so erhält man gerade Null, und dasselbe gilt natürlich auch in Bezug auf die Ausdrücke für die Wärmemengen. Die Richtigkeit dieses Schlusses lässt sich ebenfalls leicht übersehen, da man auch zu ihm auf kürzerem Wege gelangen kann. Es ist dazu nicht nöthig, die in den verschiedenen Theilen der Kette stattfindenden Vorgänge einzeln zu betrachten, sondern es braucht nur der Grundsatz über die Aequivalenz von Wärme und Arbeit auf die Kette im Ganzen angewandt zu werden, und auf diese Weise ist derselbe Schluss, obwohl nicht gerade in derselben Form, auch schon von Helmholtz ¹⁾ und W. Thomson ²⁾ abgeleitet worden, um als Grundlage für weitere Entwicklungen zu dienen. Wenn nämlich die electricische Kraft während einer gegebenen Zeit innerhalb der Kette im Ganzen eine gewisse Arbeit thun oder erleiden sollte, so könnte dieses nur durch eine veränderte Anordnung der Electricität geschehen, und jede solche Aenderung ist durch die Annahme, dass der Strom stationär sei, ausgeschlossen. Somit müssen die in den verschiedenen Theilen der Kette vorkommenden Arbeitsgrößen sich gerade gegenseitig aufheben. Da ferner der Annahme nach der Strom nicht inducirend nach Aussen wirkt, sondern seine ganze Wirkung auf die Kette selbst beschränkt bleibt, und auch in dieser nirgends eine Veränderung mechanischer oder chemischer Natur vorkommen soll, so dass nur die in den einzelnen Theilen befindlichen Wärmemengen veränderlich sind, so muss

¹⁾ Ueber die Erhaltung der Kraft, S. 59.

²⁾ *On a Mechanical Theory of Thermo-Electric Currents. Phil. Mag. S. 4, Vol. 3, p. 529.* Dieser Aufsatz ist nur ein Auszug einer in der *Edinburgher R. Soc.* gelesenen Abhandlung, welche aber, so viel ich weiss, bis jetzt nicht vollständig veröffentlicht ist. [Später hat Thomson zwei ausgedehnte Abhandlungen über die thermoelectrischen Ströme und die electrodynamischen Eigenschaften der Metalle veröffentlicht. 1866.]

jede von der electricischen Kraft gethane oder erlittene Arbeit eine entsprechende Menge erzeugter oder vernichteter Wärme zur Folge haben, und diese Wärmemengen müssen sich daher ebenso, wie jene Arbeitsgrößen, aufheben. Dieses letztere lässt sich auch kurz so aussprechen. Der Strom selbst wird durch die Wärme hervor gebracht, wobei Wärme verbraucht wird, und seine Wirkung besteht wiederum nur in Erzeugung von Wärme, folglich muss, da im Ganzen unter solchen Umständen weder ein Gewinn noch ein Verlust an Wärme stattfinden kann, diese erzeugte Wärme gleich jener verbrauchten sein.

Wir können diejenigen Theile der Thermokette, in welchen die Wärme selbst thätig ist, indem sie entweder die Electricität nach einer bestimmten Richtung treibt, oder der vorhandenen Bewegung widerstrebt, also in unserem bisher betrachteten einfachen Falle die beiden Uebergangsschichten bei c und c' , mit jeder vollkommenen durch Wärme getriebenen Maschine vergleichen. Wie durch die Maschine z. B. ein Gewicht gehoben, also der Schwerkraft entgegen bewegt werden kann, wobei die Schwerkraft eine Arbeit erleidet, so wird hier die Electricität zu einer Bewegung gezwungen, welche der electricischen Kraft entgegengerichtet ist, und bei der diese daher eine Arbeit erleidet. Wie man ferner dort das gehobene Gewicht nachher wieder sinken und somit der Schwerkraft folgen lassen kann, wobei diese eine Arbeit thut, die der vorher erlittenen genau gleich ist, und welche man zur Hervorbringung verschiedener Wirkungen benutzen kann, so strömt auch hier die Electricität wieder zurück, indem sie innerhalb der homogenen Leiter der electricischen Kraft folgt, und die von dieser dabei gethane Arbeit kann ebenfalls zu verschiedenen Wirkungen benutzt werden, da man ja aus den electricischen Strömen eine mechanische Triebkraft gewinnen kann. Wenn wir, um die Uebereinstimmung noch vollständiger zu machen, auch die beschränkten Bedingungen, denen wir die Wirkungen des Stromes im Vorigen unterworfen haben, in entsprechender Weise bei der Maschine einführen wollen, so müssen wir annehmen, dass die ganze Arbeit der Maschine nur zur Ueberwindung von Reibung benutzt werde. In diesem Falle wird durch die Reibung gerade so viel Wärme erzeugt, wie in der Maschine selbst verbraucht wird, und betrachten wir daher, um ein mit der ganzen Thermokette vergleichbares System zu erhalten, die sich reibenden Körper als mit der Maschine zusammengehörig, so findet in diesem Systeme

ebenfalls weder ein Gewinn noch ein Verlust an Wärme statt.

Im Vorstehenden ist bei der mechanischen Arbeit immer nur die damit verbundene *Erzeugung* oder *Vernichtung* von Wärme betrachtet. Nun findet aber in allen Fällen, wo durch die Wärme irgend eine Kraft eine Arbeit erleidet, und wo zugleich der Vorgang so geleitet ist, dass der Körper, welcher diese Wirkung vermittelt, sich am Schlusse der Operation wieder in demselben Zustande, wie zu Anfange, befindet, ausser der Veränderung der Quantität der im Ganzen vorhandenen Wärme, auch ein *Uebergang von Wärme von einem warmen zu einem kalten Körper* statt, und dieser Uebergang steht ebenfalls zur Grösse der Arbeit in einer bestimmten Beziehung, welche durch das Carnot'sche Gesetz ausgedrückt wird. Das führt natürlich auf den Gedanken, dass dieses Gesetz auch auf die thermoelectrischen Erscheinungen Anwendung finde, und uns in ähnlicher Weise, wie bei den Gasen und Dämpfen, zu weiteren Schlüssen über diese Erscheinungen dienen könne. Von diesem Gesichtspuncte aus ist die Thermokette zuerst von Thomson in dem oben erwähnten Aufsätze betrachtet, wo er eine allgemeine Gleichung mittheilt, welche das Carnot'sche Gesetz für jede noch so complicirte Kette ausdrückt. Dabei sagt er aber, dass über die Anwendbarkeit des Gesetzes hier noch eine gewisse Unsicherheit herrsche, indem sich der bei einem thermoelectrischen Strome stattfindende Vorgang nicht, wie es zum Beweise nöthig sei, vollständig umkehren lasse. Die Erörterung der Frage, ob und in welcher Weise auch für die Thermokette ein strenger Beweis des Carnot'schen Satzes möglich sei, würde hier ziemlich weitläufig werden. Nachdem aber oben auseinandergesetzt ist, dass die Wirkung, welche die Wärme in den Uebergangsschichten auf die Electricität ausübt, mit ihren *mechanischen* Wirkungen, wie z. B. bei der Ausdehnung eines Gases, im Wesentlichen von ganz gleicher Natur ist, glaube ich, dass auch ohne einen für diesen Fall speciell geführten Beweis kaum ein Zweifel daran obwalten kann, dass er ebenfalls jenem sonst allgemein gültigen Gesetze unterworfen ist. Auch die Erfahrung scheint mir überall, wo die Erscheinungen zu einem bestimmten Schlusse vollständig genug bekannt sind, dafür zu sprechen.

In der letzteren Beziehung wollen wir zunächst die allgemeinere Frage stellen, ob sich in der Thermokette überhaupt ein Wärmeübergang von einem warmen zu einem kalten Körper nach-

weisen lässt. Wir betrachten dabei wieder, wie bisher, die aus nur zwei homogenen Stoffen bestehende Kette, bei welcher die Wärme nur in den beiden Uebergangsschichten thätig ist. Oben wurde gezeigt, dass der Ausdruck für die in beiden Schichten zusammen erzeugte Wärme negativ ist; daraus darf man aber nicht denselben Schluss für jede Schicht einzeln ziehen, sondern man kann vielmehr, wenigstens für geringe Temperaturintervalle, im Voraus als Regel annehmen, dass die beiden einzelnen Ausdrücke von entgegengesetzten Vorzeichen sind. Bei gleichen Temperaturen sind nämlich die electricen Differenzen an beiden Berührungstellen gleich und entgegengesetzt; wenn sich nun die Temperatur der einen Stelle ändert, so ändert sich auch ihre electriche Differenz, da diese Aenderung aber stetig vor sich geht, so kann sie wenigstens nicht gleich anfänglich eine Umkehrung des Vorzeichens bewirken, und so lange dieses nicht geschieht, behalten die electricen Differenzen, und mit ihnen natürlich auch die entsprechenden Arbeitsgrößen und Wärmemengen entgegengesetzte Vorzeichen. Dieses Verhalten wollen wir daher auch in der von uns betrachteten Thermokette voraussetzen, indem wir die bei grossen Temperaturunterschieden zuweilen vorkommenden Abweichungen, von denen später die Rede sein wird, für jetzt unberücksichtigt lassen. Da der Zustand der ganzen Kette der Annahme nach stationär sein soll, und somit die an den beiden Berührungstellen stattfindenden Temperaturen, welche t und t' heissen mögen, constant sein müssen, so denken wir uns dieses dadurch bewirkt, dass die beiden Berührungstellen mit zwei Körpern in Verbindung gesetzt sind, welche bleibend auf den Temperaturen t und t' erhalten werden, und von denen der eine seiner Berührungsstelle die vernichtete Wärme wieder ersetzt, der andere der seinigen die erzeugte Wärme entzieht. Dadurch erfährt der eine Körper einen Verlust, der andere einen Gewinn an Wärme, und wir erhalten somit wirklich einen durch die Thermokette vermittelten Uebergang von Wärme von einem Körper zu einem anderen.

Es fragt sich nun noch, ob dieser Uebergang auch der Bedingung genüge, dass er vom warmen zum kalten Körper, und nicht etwa in umgekehrter Richtung geschieht. Betrachten wir in dieser Beziehung die beiden Stoffe, deren thermoelectrische Wirkungen am meisten experimentell untersucht sind, und bei denen die Entscheidung daher am sichersten ist, nämlich Wismuth und Antimon, so ergibt sich in der That das erstere, denn bei

einer aus diesen Stoffen zusammengesetzten Kette geht der Strom an der warmen Berührungsstelle vom Wismuth zum Antimon, und an der kalten vom Antimon zum Wismuth, und andererseits weiss man, dass ein durch die Berührungsstellen gehender Strom bei der ersteren Richtung Wärme vernichtet, und bei der letzteren Wärme erzeugt. Demnach erfährt, wie es sein muss, der wärmere Körper den Verlust und der kältere den Gewinn an Wärme, und in ähnlicher Weise stellt sich die Uebereinstimmung auch bei den anderen bis jetzt untersuchten Stoffen heraus. Man sieht leicht, wie durch dieses Resultat die oben durchgeführte Analogie zwischen der Thermokette und einer durch die Wärme getriebenen Maschine noch vervollständigt wird, denn offenbar entspricht die warm gehaltene Berührungsstelle dem geheizten Theile der Maschine, und die kalt gehaltene dem Condensator der Dampfmaschine oder dem Theile, wo die kalte Luft comprimirt wird, in der durch warme Luft getriebenen Maschine.

Nachdem so das Vorhandensein des Wärmeüberganges nachgewiesen ist, wollen wir das Carnot'sche Gesetz auf denselben anwenden. Nehmen wir dazu an, dass die beiden Temperaturen t und t' nur um unendlich Wenig von einander verschieden seien, so dass wir $t' = t + dt$ setzen können, so erhalten wir zwischen der Arbeit, welche die electriche Kraft in beiden Uebergangsschichten zusammen während einer Zeiteinheit erlitten hat, und der dabei übergegangenen Wärmemenge nach diesem Gesetze folgende Relation:

$$(8) \quad \frac{\text{die erlittene Arbeit}}{\text{die übergegangene Wärme}} = \frac{dt}{C},$$

worin C eine ein für allemal bestimmte Temperaturfunction, die sogenannte Carnot'sche Function ist. In meinem Aufsätze über die bewegende Kraft der Wärme habe ich nachgewiesen, dass, wenn man für die permanenten Gase eine Annahme macht, welche nach den dort angeführten Gründen wahrscheinlich in demselben Grade richtig ist, wie das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz, man diese Function näher bestimmen kann, und dabei folgende sehr einfache Formel erhält:

$$(9) \quad C = A(a + t),$$

worin t die vom Gefrierpunkte ab nach Cent. Graden gezählte Temperatur und a nahe $= 273^\circ$ ist, während A , wie gewöhnlich,

das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit bedeutet¹⁾. Hierdurch geht (8) über in:

$$(8a) \quad \frac{\text{die erlittene Arbeit}}{\text{die übergegangene Wärme}} = \frac{dt}{A(u+t)}$$

Die in den beiden Uebergangsschichten zusammen während der Zeiteinheit erlittene Arbeit wird durch die schon oben besprochene Summe der beiden ersten von den unter (7) angeführten Ausdrücken dargestellt, bei welcher hier das Minuszeichen fortfällt, weil in dieser Relation eben die *erlittene Arbeit* als solche positiv gerechnet wird. Es kommt also:

$$\text{die erlittene Arbeit} = \frac{(E + E')^2}{L}$$

Da die absoluten Werthe von E und E' die zu den Temperaturen t und $t + dt$ gehörigen Werthe einer und derselben Function sind, das Vorzeichen aber bei beiden entgegengesetzt genommen werden muss, so kann man schreiben:

$$E' = - \left(E + \frac{dE}{dt} dt \right)$$

und somit:

$$(10) \quad E + E' = - \frac{dE}{dt} dt,$$

und dadurch erhält man:

$$(11) \quad \text{die erlittene Arbeit} = \frac{1}{L} \left(\frac{dE}{dt} \right)^2 dt^2.$$

Die übergegangene Wärme oder, was dasselbe ist, die an der kälteren Berührungsstelle erzeugte Wärme wird dargestellt durch den ersten der Ausdrücke (7), nachdem er mit A multiplicirt ist, also:

$$\text{die übergegangene Wärme} = - AE \frac{E + E'}{L},$$

¹⁾ S. Pogg. Ann. Bd. 79, S. 392. [Diese Sammlung Thl. I, S. 42.] Die Annahme besteht darin, dass ein permanentes Gas, wenn es sich bei constanter Temperatur ausdehnt, nur so viel Wärme verschluckt, wie zu der äusseren Arbeit, die es dabei leistet, verbraucht wird. [Im ursprünglichen Abdrucke der vorliegenden Abhandlung ist diese Anmerkung noch länger, indem für die damals noch nicht allgemein als richtig anerkannte Annahme neue Gründe angeführt sind; da indessen dieser Gegenstand im ersten Theile der Abhandlungensammlung schon mehrfach besprochen ist, so glaube ich den Rest der Anmerkung hier fortlassen zu können. 1866.]

oder, wenn man hierauf wieder die Gleichung (10) anwendet:

$$(12) \quad \text{die übergangene Wärme} = \frac{A}{L} E \frac{dE}{dt} dt.$$

Durch Einsetzung der Ausdrücke (11) und (12) in die Gleichung (8) resp. (8a) erhält man:

$$(13) \quad \frac{dE}{E} = \frac{A dt}{C}$$

$$(13a) \quad = \frac{dt}{a + t},$$

und hieraus folgt durch Integration:

$$(14) \quad E = \varepsilon \cdot e^{\int \frac{A dt^1}{C}}$$

$$(14a) \quad = \varepsilon(a + t),$$

worin ε eine von der Natur der beiden sich berührenden Stoffe abhängige Constante, und e das gewöhnliche Zeichen für die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Auf diese Weise erhält man also für die bei den verschiedenen Combinationen von je zwei Stoffen vorkommenden electricischen Differenzen in Bezug auf ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur ein gemeinschaftliches Gesetz, nämlich *dass sie sich alle nach einer und derselben Temperaturfunction ändern*, und wenn man auch die bestimmtere Gleichung (14a) als richtig anerkennt, so hat diese Temperaturfunction sogar eine möglichst einfache Form, und das Gesetz lässt sich dann dahin aussprechen, *dass jede electricische Differenz sich mit der von -273°C. an gezählten Temperatur proportional ändert.*

Vergleicht man dieses Resultat mit der Erfahrung, so findet man in mehrfacher Beziehung eine unzweifelhafte Uebereinstimmung. Wenn eine aus mehreren Stoffen $a, b, c \dots h$ zusammengesetzte Kette gegeben ist, und man bezeichnet die electricischen Differenzen an den Berührungsstellen der Reihe nach mit $E_{ab}, E_{bc} \dots E_{ha}$, und den ganzen Leitungswiderstand mit L ,

¹⁾ Denselben Ausdruck hat auch Thomson entwickelt, freilich nicht für die in diesem Aufsätze angenommene electricische Differenz, sondern für die an der Berührungsstelle durch einen Strom erregte Wärme oder Kälte, welche indessen nach den obigen Auseinandersetzungen der electricischen Differenz proportional ist.

so erhält man für die Stromintensität in der Richtung $abc \dots ha$ der Gleichung (6) entsprechend den Ausdruck:

$$(15) \quad J = - \frac{E_{ab} + E_{bc} + \dots + E_{ha}}{L}.$$

Befindet sich die ganze Kette in gleicher Temperatur, so entsteht kein Strom, und es muss also in diesem Falle

$$(16) \quad E_{ab} + E_{bc} + \dots + E_{ha} = 0$$

sein. Wenn sich nun die Temperatur der ganzen Kette gleichmässig ändert, so ändern sich dabei auch alle einzelnen electrischen Differenzen; da aber von jeder neuen Temperatur dasselbe gilt, wie von der ursprünglichen, dass kein Strom entsteht, so folgt, dass die Aenderung der verschiedenen electrischen Differenzen in der Art geschehen muss, dass die Gleichung (16) immer richtig bleibt. Diese Bedingung wird schon durch die blosse Form des in (14) gegebenen Ausdruckes, ohne dass man die mit dem constanten Factor multiplicirte Temperaturfunction selbst zu kennen

braucht, erfüllt. Setzt man nämlich statt $e \int \frac{A dt}{C}$ allgemein $\varphi(t)$, und bezeichnet die zu E_{ab} , $E_{bc} \dots E_{ha}$ gehörigen constanten Factoren resp. mit ε_{ab} , $\varepsilon_{bc} \dots \varepsilon_{ha}$, so geht die Gleichung (16) über in die folgende:

$$(17) \quad (\varepsilon_{ab} + \varepsilon_{bc} + \dots + \varepsilon_{ha}) \varphi(t) = 0,$$

und wenn diese Gleichung für irgend eine Temperatur richtig ist, ohne dass dazu $\varphi(t) = 0$ gesetzt werden muss, so bleibt sie es auch für alle anderen Temperaturen.

Die folgenden Vergleichen beziehen sich auf die Temperaturfunction selbst, und ich werde dabei von den Gleichungen (14) und (14a) der Einfachheit wegen immer die letztere anwenden, denn wenn die Function C auch wirklich von $A(a + t)$ verschieden sein sollte, so kann der Unterschied doch keinesfalls so bedeutend sein, dass er hier, wo nicht eine numerisch genaue sondern nur eine angenäherte Uebereinstimmung nachgewiesen werden soll, in Betracht käme. Aus dieser Gleichung lassen sich folgende einzelne Schlüsse ableiten, welche mir zur Vergleichung mit der Erfahrung geeignet zu sein scheinen.

1) Nach (14a) nehmen die electrischen Differenzen bei wachsender Temperatur zu und nicht ab. Um die Richtigkeit dieses Schlusses zu prüfen, müssen wir uns erinnern, dass der Strom

immer die Richtung wählt, in welcher die Summe der electricischen Differenzen negativ ist, also für den Fall, wo nur zwei Differenzen vorkommen, die Richtung, in welcher die grössere von ihnen negativ ist. Es braucht also zum Beweise, dass die electricische Differenz an der wärmeren Berührungsstelle die *grössere* ist, nur gezeigt zu werden, dass sie in Bezug auf die Stromrichtung die *negative* ist, und dieses ist schon oben geschehen, indem aus der Erfahrung nachgewiesen ist, dass an der wärmeren Berührungsstelle eine *Vernichtung* von Wärme stattfindet.

2) *Nach (14 a) sind die Aenderungen jeder electricischen Differenz den entsprechenden Temperaturänderungen proportional.* Hier-nach muss bei jeder aus zwei homogenen Stoffen zusammengesetzten Thermokette die electromotorische Kraft ¹⁾ dem an beiden Berührungsstellen angewandten Temperaturunterschiede proportional sein, und dieses kann allerdings für nicht zu grosse Temperaturunterschiede im Allgemeinen als Regel bezeichnet werden.

3) *Nach (14 a) müssen diejenigen electricischen Differenzen, deren Zunahme mit der Temperatur am grössten ist, auch ihren ganzen Werthen nach die grössten sein.* Nennen wir nämlich bei zwei verschiedenen Combinationen von je zwei Stoffen die electricischen Differenzen E_1 und E_2 , und die dazu gehörigen constanten Factoren ε_1 und ε_2 , so ist:

$$E_1 = \varepsilon_1 (a + t) \text{ und } E_2 = \varepsilon_2 (a + t),$$

woraus für irgend eine bestimmte Temperatur folgt:

$$E_1 : E_2 = \varepsilon_1 : \varepsilon_2;$$

zugleich ist:

$$\frac{dE_1}{dt} = \varepsilon_1 \text{ und } \frac{dE_2}{dt} = \varepsilon_2,$$

und es kommt also:

$$(18) \quad E_1 : E_2 = \frac{dE_1}{dt} : \frac{dE_2}{dt}.$$

Auch dieser Schluss bestätigt sich, indem diejenigen Stoffcombinationen, welche bei einem bestimmten Temperaturunterschiede die stärksten Strömé geben, wie z. B. die von Wismuth und Antimon, sich auch dadurch auszeichnen, dass ein durch ihre Berührungs-

¹⁾ Man darf hier statt der electromotorischen Kraft nicht ohne Weiteres die Stromstärke setzen, weil die letztere auch vom Leitungswiderstande abhängt, welcher sich mit der Temperatur ändert.

stelle gehender Strom dort am meisten Wärme erzeugt oder vernichtet, wobei die erstere Eigenschaft auf einen grossen Werth des Differentialcoefficienten $\frac{dE}{dt}$, und die letztere auf einen grossen Werth der Function E selbst schliessen lässt.

Diese Bestätigungen, in Verbindung mit der sonstigen Zuverlässigkeit des Carnot'schen Gesetzes, lassen wohl keinen Zweifel daran, dass der in der Gleichung (14) resp. (14a) gegebene Ausdruck nicht bloss, wie eine empirische Formel, innerhalb gewisser Grenzen eine äusserliche, vielleicht zufällige Aehnlichkeit mit dem Verhalten der electricischen Differenzen zeigt, sondern dass er in der Natur der Sache selbst begründet ist. Dessen ungeachtet stellt er allein die Erscheinungen noch nicht mit voller Genauigkeit dar, vielmehr findet man bei näherer Untersuchung derselben, besonders in den Fällen, wo hohe Temperaturen vorkommen, erhebliche Abweichungen, welche zeigen, dass bei der Hervorbringung dieser Erscheinungen noch Nebenumstände mitwirken müssen, die bei der Ableitung des Ausdruckes nicht berücksichtigt sind. Am deutlichsten tritt dieses bei einer aus Eisen und Kupfer bestehenden Thermokette hervor, welche bekanntlich bei allmählig fortschreitender Erwärmung der einen Berührungsstelle statt beständiger Zunahme des Stromes von einer gewissen Temperatur an eine Abnahme, und bei der Glühhitze sogar eine Umkehrung des Stromes zeigt.

Aus diesen Abweichungen hat Thomson¹⁾ den Schluss gezogen, dass jene von Peltier entdeckten thermischen Wirkungen des Stromes, deren Eigenthümlichkeit hauptsächlich darin besteht, dass sie bei entgegengesetzten Strömen ebenfalls von entgegengesetzter Art sind, nicht bloss an den Berührungsstellen verschiedener Stoffe stattfinden, sondern „*dass ein electricischer Strom verschiedene thermische Wirkungen hervorbringt, je nachdem er von warm zu kalt, oder von kalt zu warm in demselben Metalle geht.*“ Nach der Erklärung, welche oben von den thermischen Wirkungen an den Berührungsstellen gegeben wurde, müssen wir diesen Schluss dahin deuten, dass auch im Innern eines und desselben Metalls, wenn seine verschiedenen Theile sich in verschiedenen Temperaturen befinden, *die Wärme das Bestreben hat, die Electricität nach einer bestimmten Richtung zu treiben*, und dass

1) *Phil. Mag. S. 4, V. 3, p. 529.*

daher, wenn der Gleichgewichtszustand eingetreten ist, *die Potentialfunction in dem Metalle nicht überall gleich ist, sondern dass auch zwischen den verschiedenen Theilen desselben Metalles electriche Differenzen stattfinden.*

Sofern hierin nur ausgedrückt sein soll, *dass überhaupt electriche Differenzen im Innern einzelner Metalle als Wirkungen der Temperaturverschiedenheit vorkommen*, halte auch ich den Schluss für vollkommen gerechtfertigt, denn er ist in der That das einzige Mittel, das Carnot'sche Gesetz aufrecht zu erhalten. Wollte man z. B. bei der Eisen-Kupferkette die Entstehung des Stromes nur aus den beiden an den Berührungsstellen stattfindenden electriche Differenzen erklären, so müsste man schliessen, dass bei der Temperatur, bei welcher die Umkehrung des Stromes eintritt, die electriche Differenz an der warmen Berührungsstelle gerade wieder gleich der an der kalten geworden wäre, und sich so auf dem Durchgangspuncte aus einem grösseren in einen kleineren, oder aus einem kleineren in einen grösseren Werth befände. Bei dieser Aenderung ihres Werthes würde natürlich ihr Vorzeichen zunächst ungeändert bleiben, und es müssten sich daher bei der Umkehrung des Stromes auch seine thermischen Wirkungen an den beiden Berührungsstellen in die entgegengesetzten verwandeln, so dass, wenn vorher Wärme von einem warmen zu einem kalten Körper überging, nun der umgekehrte Uebergang einträte, was dem Carnot'schen Gesetze direct widerspricht. Man ist also zu der Annahme genöthigt, dass auch im Innern der beiden verbundenen Metalle, oder eines derselben, electriche Differenzen entstanden seien, welche als electromotorische Kräfte zur Hervorbringung des Stromes mitwirken, und hat zugleich durch die Bedingung, dass das Carnot'sche Gesetz immer erfüllt bleiben muss, ein Mittel über das Verhältniss, in welchem diese verschiedenen Differenzen zu einander stehen müssen, wenigstens Einiges zu schliessen.

Damit ist aber nicht gesagt, *dass jede Temperaturverschiedenheit schon als solche nothwendig von einer electriche Differenz begleitet sein müsse*, sondern ich glaube, dass es zur Erklärung jener Abweichungen, soweit sie bis jetzt beobachtet sind, hinreicht, wenn man die im Innern eines Metalles entstehende electriche Differenz nur als eine *secundäre* Wirkung der Temperaturverschiedenheit betrachtet, welche dann eintritt, *wenn durch die Temperaturänderung des einen Theiles eine Aenderung seines Molecularzustandes veran-*

lasst ist, so dass der veränderte und der unveränderte Theil desselben Metalles sich wie verschiedene Metalle zu einander verhalten.

Dass dergleichen Aenderungen in bedeutendem Maasse stattfinden, lässt sich in manchen Fällen mit ziemlicher Sicherheit nachweisen, und es möge als ein Beispiel der Art hier der Stahl betrachtet werden, bei welchem die Wirkungen der Wärme besonders auffällig sind. Harter und weicher Stahl stehen sich in den bedeutendsten Eigenschaften, wie Härte, Elasticität und Sprödigkeit, so fern, wie zwei ganz verschiedene Metalle, und es ist bekannt, dass bei ihrer Berührung auch eine electricische Differenz entsteht, indem sich aus ihnen eine wirksame Thermokette, und durch mehrfache Wiederholung eine ziemlich kräftige Thermosäule bilden lässt. Da dieser ganze Unterschied seine Ursache nur in der grösseren oder geringeren Geschwindigkeit der Abkühlung hat, so muss man annehmen, dass die bei höherer Temperatur stattfindende Art der Verbindung des Eisens mit der Kohle, und der damit zusammenhängende Molecularzustand der ganzen Masse sich bei der Abkühlung zu ändern sucht, dass diese Aenderung aber einiger Zeit bedarf, und daher durch die Schnelligkeit der Abkühlung ganz oder theilweise verhindert werden kann, während sie bei langsamer Abkühlung wirklich eintritt. In Uebereinstimmung hiermit kann man aus der Verschiedenheit, welche man zwischen langsam und schnell gekühltem Stahle beobachtet, auf eine entsprechende Verschiedenheit zwischen langsam gekühltem und heissem Stahle schliessen, und denselben Schluss hat auch Seebeck aus seinen thermoelectrischen Versuchen gezogen ¹⁾.

Für das häufige Vorkommen und den electricischen Einfluss solcher Verschiedenheiten des Molecularzustandes sprechen ferner alle thermoelectrischen Ströme, welche man bei Anwendung eines einzigen Metalles erhält, wenn man einzelne Stellen desselben erwärmt. Besonders stark sind diese bei solchen Metallen, die ein deutlich ausgeprägtes krystallinisches Gefüge zeigen. So beobachtete Seebeck ²⁾ z. B. bei einem im Ganzen gegossenen Ringe aus Antimon, dass er sich gerade so verhielt, als ob er aus zwei

¹⁾ Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, von Dr. T. J. Seebeck, Denkschr. der Berliner Akad. für 1822 u. 1823, und Pogg. Ann. Bd. 6, §. 47.

²⁾ A. a. O. §. 46.

verschiedenen Metallen bestände, deren Grenzen sich genau feststellen liessen. Als später der Ring zerbrochen wurde, fand sich, dass der eine Theil sternförmig krystallisirt war, während der andere ein feinkörniges Gefüge besass, und eine weitere Untersuchung des Gegenstandes ergab als Ursache dieses Unterschiedes die verschiedene Erkaltungsgeschwindigkeit der beiden Theile. Für dehnbare Metalle ist in neuerer Zeit Magnus durch sorgfältige experimentelle Untersuchungen ¹⁾ ebenfalls zu dem Resultate gelangt, dass die in einem einzigen Metalle entstehenden Ströme ihren Grund in dem verschiedenen Zustande seiner Theile, besonders in der verschiedenen Härte haben. Da demnach durch verschiedene Behandlung in den Theilen eines Metalles bleibend ein solcher Unterschied des Zustandes entstehen kann, dass sie sich in Bezug auf die Bildung von thermoelectrischen Strömen wie verschiedene Metalle verhalten, so ist es wohl keine unwahrscheinliche Annahme, dass auch durch Temperaturverschiedenheit vorübergehend ein solcher Unterschied hervorgerufen werden könne.

Wenn nun in einer Thermokette dieser Fall eintritt, dass ein Theil des einen Metalles seinen Molecularzustand ändert, so entsteht dabei erstens, wie erwähnt, zwischen diesem veränderten und dem unveränderten Theile desselben Metalles eine vorher nicht vorhandene electriche Differenz, und zweitens erleidet an der Stelle, wo der veränderte Theil ein anderes Metall berührt, die dort schon vorhandene electriche Differenz eine Aenderung, welche in der Gleichung (14) nicht mit ausgedrückt ist, und daher noch besonders in Rechnung gebracht werden muss, und beide Umstände vereinigen sich in ihrer Wirkung auf den Strom. Um in solchen Fällen mit dem Carnot'schen Gesetze im Einklange zu bleiben, braucht man sich nur die durch die Wärme in der Thermokette hervorgebrachten electriche Wirkungen in zwei Theile zerlegt zu denken, nämlich in die unmittelbaren und die durch Aenderungen des Molecularzustandes vermittelten, und dann die letzteren so zu behandeln, als ob sie durch wirkliche Stoffveränderungen veranlasst wären, für die ersteren dagegen die Gleichung (14) ungeändert beizubehalten und sie nach jeder Aenderung des Molecularzustandes auf die veränderte Kette gerade so anzuwenden, wie vorher auf die unveränderte. Ob die Aenderung des Molecu-

²⁾ Denkschriften der Berliner Akad. für 1851, und Pogg. Ann. Bd. 83, S. 469

larzustandes bei einer bestimmten Temperatur sprungweise eintritt, oder ob ein allmäliger Uebergang aus dem einen Zustande in den anderen stattfindet, macht hierbei keinen wesentlichen Unterschied, denn im letzteren Falle kann man statt Einer endlichen Differenz eine unendliche Reihe von unendlich kleinen Differenzen annehmen.

Wenn man für alle einzelnen thermoelectrischen Erscheinungen, welche in dergleichen Aenderungen des Molecularzustandes ihren Grund haben, das vorher angedeutete Verfahren wirklich ausführen, und sie auf diese Weise vollständig erklären wollte, so würde man freilich auf bedeutende Schwierigkeiten stossen, indem dazu einerseits diese Aenderungen und andererseits jene Erscheinungen selbst viel genauer bekannt sein müssten, als es bis jetzt der Fall ist. Ein solches Unternehmen würde aber auch die beabsichtigten Grenzen dieses Aufsatzes weit überschreiten. Wie man nämlich in jedem Zweige der Wissenschaft zuerst für die Erklärung der gewöhnlich wiederkehrenden und daher als *Regel* geltenden Erscheinungen eine sichere Grundlage gewonnen haben muss, ehe man auf die Untersuchung der einzelnen *Ausnahmefälle* näher eingehen kann, so glaubte ich auch bei diesem Versuche einer mechanischen Theorie der thermoelectrischen Erscheinungen die letzteren zunächst nur in jener regelmässigen Gestalt auffassen zu müssen. Die Abweichungen von der Regel brauchten dabei nur insofern erwähnt zu werden, als gezeigt werden musste, dass sie mit den aufgestellten Principen nicht im *Widerspruche* stehen.

ABHANDLUNG XIII.

Ueber die Electricitätsleitung in Electrolyten.

Poggendorff's Annalen, Juliheft 1857, Bd. CI, S. 338; Philosophical Magazine, 4th. Ser., Vol. XV, p. 94 ¹⁾.

1. In einer früheren Abhandlung ²⁾ habe ich die Wirkungen eines galvanischen Stromes innerhalb eines Leiters erster Klasse (d. h. eines solchen, welcher ohne Electrolyse leitet) betrachtet, ohne dabei auf die Art der Entstehung des Stromes Rücksicht zu nehmen. Es hat sich dort ergeben, dass die Gesetze, nach welchen die Wärmeezeugung in diesen Leitern stattfindet, eine unmittelbare Folge des Ohm'schen Gesetzes und des Satzes von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit sind. In ähnlicher Weise kann man auch bei einem Leiter zweiter Klasse, welcher durch Electrolyse leitet, wenn man ihn ganz für sich, ohne Rücksicht auf die übrigen Theile der Kette betrachtet, einige theils streng begründete, theils wenigstens wahrscheinliche Folgerungen ziehen,

¹⁾ [Diese Abhandlung nimmt Bezug auf eine Hypothese, welche erst in der weiter unten folgenden Abhandlung XIV. näher auseinandergesetzt wird. Da sie aber ihrem Inhalte nach zu den electricischen Abhandlungen gehört, so habe ich sie doch hierher, vor jene Abhandlung, auf welche sie sich beruft, gestellt.]

²⁾ Ueber die bei einem stationären Strome in dem Leiter gethane Arbeit und erzeugte Wärme. [Abhandlung XI. dieser Sammlung.]

welche mir von Interesse zu sein scheinen, und welche ich versuchen will, in dieser Abhandlung zu entwickeln.

2. Was zunächst die Gesetze der Wärmeerzeugung anbeht, so lassen sich, wenn man das Ohm'sche Gesetz auch bei den Leitern zweiter Klasse als richtig anerkennt, die in meiner früheren Abhandlung gezogenen Schlüsse in unveränderter Weise auch auf diesen Fall ausdehnen, wobei, ebenso wie dort, vorausgesetzt werden soll, dass der Strom stationär sei, und dass er keine inducirenden Wirkungen electromagnetischer oder electro-dynamischer Art nach aussen hin übe oder von aussen her erleide.

Um die Electricität trotz des Leitungswiderstandes in Bewegung zu erhalten, muss an jeder Stelle des Leiters eine Kraft thätig sein, welche auf die in ihm vorhandene Electricität nach einer bestimmten Richtung hin bewegend wirkt, oder, falls man zwei Electricitäten voraussetzt, die positive Electricität nach einer Richtung und die negative eben so stark nach der entgegengesetzten Richtung zu treiben sucht. Diese Kraft wird ausgeübt von freier Electricität, welche sich aber, wie Kirchhoff bewiesen hat, nicht im Innern des Leiters, sondern nur an seiner Oberfläche oder an der Grenzfläche zweier verschiedener Leiter befinden kann. Von dem Innern eines homogenen Leiters gilt bei Leitern zweiter Klasse dasselbe, wie bei Leitern erster Klasse, nämlich, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, dass es zwei Electricitäten gebe, welche nach entgegengesetzten Richtungen strömen, so muss man annehmen, dass in jedem messbaren Raume innerhalb des Leiters stets gleiche Quantitäten beider Electricitäten vorhanden sind, und wenn man nur eine Electricität voraussetzt, so muss man annehmen, dass sich in jedem Raume stets die normale Quantität von Electricität befindet, bei welcher der Raum als unelectrisch erscheint.

Die von der treibenden Kraft gethane *Arbeit* kann in unserm jetzigen Falle ganz ebenso bestimmt werden, wie in meiner früheren Abhandlung, und ich will daher, ohne auf die Entwicklung einzugehen, nur das Endresultat anführen. Denken wir uns innerhalb des Leiters ein beliebiges von einer geschlossenen Fläche begrenztes Stück zur Betrachtung ausgesondert, und bezeichnen irgend ein Flächenelement seiner Grenzfläche mit $d\omega$, den hier stattfindenden Werth der Potentialfunction der freien Electricität mit V , die auf dem Elemente errichtete Normale, und zwar nach

aussen hin als positiv gerechnet, mit N , und endlich die Leitungsfähigkeit des Stoffes mit k , so ist die während der Zeiteinheit in diesem Leiterstücke gethane Arbeit W bestimmt durch die Gleichung:

$$W = k \int V \frac{dV}{dN} d\omega,$$

worin das Integral über die ganze Grenzfläche des betrachteten Leiterstückes zu nehmen ist.

3. Wenn man nun die durch den Strom erzeugte Wärme bestimmen will, so könnte es auf den ersten Blick vielleicht scheinen, als ob in dieser Beziehung zwischen den Leitern erster und zweiter Klasse eine Verschiedenheit obwalten müsse. In den Leitern erster Klasse bleiben die Massenmolecüle unverändert in ihrer Lage, und nur die Electricität bewegt sich; bei den Leitern zweiter Klasse dagegen werden die Bestandtheile der Massenmolecüle mit in die Bewegung gezogen, und es finden Zerlegungen und Wiederaussetzungen statt, bei denen ohne Zweifel die Molecularkräfte, mit welchen die Bestandtheile auf einander wirken, eine bedeutende Thätigkeit entwickeln. Bei näherer Betrachtung überzeugt man sich jedoch leicht, dass bei der Bestimmung der erzeugten Wärme die von den Molecularkräften gethane Arbeitsgrössen, so bedeutend sie auch im Einzelnen sein mögen, doch nicht berücksichtigt zu werden brauchen, weil sie sich gegenseitig vollständig aufheben.

Wenn man, während der Leiter von einem stationären Strome durchflossen wird, das vorher zur Betrachtung ausgewählte, von einer geschlossenen Fläche umgrenzte Stück zu Anfang und zu Ende einer Zeiteinheit untersucht, so findet man, dass der Zustand desselben während dieser Zeit keine wesentliche Veränderung erlitten hat. Es haben sich zwar die electro-positiven Bestandtheile vieler Molecüle von electro-negativen, mit welchen sie bisher verbunden waren, getrennt, aber dafür haben sie sich mit anderen ganz gleichen wieder verbunden, und die Arbeit, welche die Molecularkräfte bei einer solchen Verbindung thun, ist unzweifelhaft eben so gross, wie die, welche sie bei der Trennung erleiden (oder negativ thun). Ebenso sind für alle Massentheile, welche an der einen Seite aus dem Raume ausgetreten sind, eben so viele solche an der anderen Seite eingetreten, so dass die ganze in dem Raume befindliche Masse zu Ende der Zeit dieselbe Dichtigkeit, dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Anordnung

der Molecüle hat, wie zu Anfang. Man kann daher, ohne die Arbeitsgrößen, welche bei den einzelnen Vorgängen von den Molecularkräften gethan sind, zu kennen, mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass die algebraische Summe dieser Arbeitsgrößen Null ist. Es bleibt also nur die Arbeit übrig, welche die treibende electricische Kraft bei der Ueberwindung des Leitungswiderstandes gethan hat, und welche sich, da sie keine bleibende Veränderung in dem Leiter hervorgebracht hat, in lebendige Kraft, und da keine andere lebendige Kraft vorkommt, in Wärme verwandelt haben muss.

Demnach kann man, wenn H die während der Zeiteinheit in jenem Raume erzeugte Wärme darstellt und A das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit ist, in Folge der vorigen Gleichung schreiben:

$$H = Ak \int V \frac{dV}{dN} d\omega.$$

Diese Gleichung schliesst, wie ich in meiner früheren Abhandlung gezeigt habe, die für einen linearen Leiter empirisch gefundenen Gesetze, dass die erzeugte Wärmemenge dem Leitungswiderstande und dem Quadrate der Stromintensität proportional ist, als besonderen Fall in sich ein.

4. Wir wollen nun auf die Art, wie man sich die Electricitätsleitung innerhalb eines Electrolyten vorstellen muss, etwas specieller eingehen.

Die Molecüle des Electrolyten werden durch den Strom in zwei Bestandtheile zerlegt, welche entweder einfache Atome oder selbst auch schon aus mehreren Atomen zusammengesetzte Molecüle sein können, wie z. B. im Kupfervitriol der eine Bestandtheil Cu einfach und der andere SO_4 zusammengesetzt ist. Ich werde diese Bestandtheile, mögen sie nun aus einem oder aus mehreren Atomen bestehen, die *Theilmolecüle* nennen, und ein ganzes Molecül des Electrolyten, wo es zur Unterscheidung nöthig ist, ein *Gesamtmolecül*.

Aus der Art, wie die Zersetzung des Electrolyten mit der Electricitätsleitung zusammenhängt, muss man schliessen, dass die beiden Theilmolecüle in ihrer Verbindung zu einem Gesamtmolecül entgegengesetzte electricische Zustände haben, welche auch nach ihrer Trennung fortbestehen. Unter der Voraussetzung, dass es zwei Electricitäten gebe, muss man also annehmen, dass das eine Theilmolecül einen Ueberschuss an positiver, das andere

einen eben so grossen Ueberschuss an negativer Electricität habe; unter der Voraussetzung von nur Einer Electricität dagegen muss man annehmen, dass das eine Theilmolecül mehr und das andere weniger Electricität besitze, als zum neutralen Zustande nöthig ist.

Dass zwei Molecüle von verschiedener Natur bei ihrer Berührung solche entgegengesetzten electricischen Zustände annehmen können, ist sehr wohl denkbar. Eben so liegt keine Schwierigkeit darin, sich diese Zustände auch nach der Trennung als fortbestehend zu denken, so lange man nur annimmt, dass nirgends innerhalb des Leiters eine grössere Anzahl positiver Theilmolecüle allein oder negativer Theilmolecüle allein angehäuft sei, sondern dass beide Arten von Theilmolecülen überall so gleichmässig verbreitet seien, dass sich in jedem messbaren Raume gleich viel Molecüle beider Arten befinden. In diesem Falle kann nämlich aus den Kräften, welche die an einem Theilmolecül haftende Electricitätsmenge von den Electricitätsmengen der umgebenden Theilmolecüle erleidet, wegen der entgegengesetzten Wirkungen der positiven und negativen Theilmolecüle, keine starke Resultante entstehen, welche jene erstere Electricitätsmenge nach einer bestimmten Richtung zu treiben und dadurch von seinem Molecül, wenn dieses an der Bewegung verhindert wäre, zu trennen suchte.

Wäre dagegen in einem Raume eine grosse Anzahl von Molecülen befindlich, welche alle mit gleicher Electricität geladen wären, so würde die Electricitätsmenge irgend eines zur Betrachtung ausgewählten Molecüls von den Electricitätsmengen aller anderen abgestossen werden, und diese Kräfte würden, wenn sich das betrachtete Molecül nicht gerade in der Mitte der Masse befände, durch ihre Vereinigung eine beträchtliche in der Richtung von innen nach aussen wirkende Kraft bilden können. Da auch die an den anderen Molecülen haftenden Electricitätsmengen ganz ähnlichen Wirkungen unterworfen wären, indem jede durch die Gesamtwirkung aller übrigen nach aussen gedrängt würde, so würde in dem electricischen Zustande der ganzen Masse eine Spannung obwalten, welche sich nur dann unverändert erhalten könnte, wenn die Masse absolut nicht leitend wäre. Im anderen Falle würde die freie Electricität aller Molecüle, je nach der Güte der Leitung mehr oder weniger schnell nach aussen strömen, zunächst an die Oberfläche der Masse, und von da, wenn die Masse nicht vollkommen isolirt wäre, in die weiteren Umgebungen.

5. Betrachten wir ferner den Vorgang der Zersetzung selbst, wie er in der Flüssigkeit, welche als Electrolyt dient, oder den Electrolyten aufgelöst enthält, stattfindet, so darf zunächst so viel als feststehend betrachtet werden, dass nicht die an der einen Electrode frei werdenden Theilmolecüle sich durch die Flüssigkeit bis zur anderen Electrode fortbewegen, sondern dass in der ganzen zwischen den beiden Electroden befindlichen Flüssigkeitsmasse überall Zersetzungen und neue Verbindungen geschehen, so dass die positiven Theilmolecüle, welche während der Zeiteinheit an der Kathode ankommen, zwar *der Anzahl* nach mit denen übereinstimmen, welche von der Anode ausgehen, aber nicht *dieselben* sind, und ebenso in Bezug auf die negativen Theilmolecüle, welche an der Anode ankommen.

Die Art, wie die in den verschiedenen Flüssigkeitsschichten stattfindenden Zersetzungen unter einander zusammenhängen, bedarf aber noch einer näheren Feststellung, und namentlich muss eine Ansicht, welche ziemlich nahe zu liegen scheint, welche aber entschieden unrichtig ist, von vornherein ausgeschlossen werden.

Man könnte sich nämlich möglicherweise vorstellen, dass die Zersetzung von der einen Electrode, z. B. von der Anode, ausgehe, dass die negativen Theilmolecüle der zersetzten Gesamtmolecüle hier festgehalten würden, die positiven dagegen zur nächsten Flüssigkeitsschicht gingen und dort eine neue Zersetzung bewirkten, indem sie sich mit den negativen Theilmolecülen dieser Schicht verbänden, und die positiven frei machten, dass diese letzteren dann weiter zur folgenden Schicht gingen, und hier abermals dieselbe Wirkung ausübten u. s. f. Hiernach würde die Zersetzung einer Schicht die Ursache für die Zersetzung der folgenden Schicht sein, und die Wirkung der in dem Leiter vorhandenen treibenden Kraft würde sich darauf beschränken, erstens die frei gewordenen positiven Theilmolecüle der vorigen Schicht nach der folgenden zu bewegen, und zweitens dadurch, dass sie die positiven Theilmolecüle dieser Schicht ebenfalls vorwärts drängt, die Zersetzung zu erleichtern.

Die Unrichtigkeit dieser Vorstellungsweise ergibt sich aber sogleich daraus, dass nach ihr innerhalb der Flüssigkeit während des Stromes stets ein Ueberschuss von positiven Theilmolecülen, und somit auch von freier positiver Electricität vorhanden sein müsste, was, wie schon erwähnt, nach den Gesetzen über die Vertheilung der freien Electricität für einen stationären Strom eben

so unzulässig ist, wie für den Gleichgewichtszustand. In derselben Weise würde man, wenn man die vorher beschriebene Art der Fortpflanzung der Zersetzungen in umgekehrter Richtung von der Kathode zur Anode annehmen wollte, einen Ueberschuss von negativen Theilmoleculen innerhalb der Flüssigkeit erhalten, welcher natürlich gleichfalls unstatthaft ist.

Als Grundbedingung für alle weiteren Betrachtungen müssen wir an dem Satze festhalten, *dass sich innerhalb jedes messbaren Raumes der Flüssigkeit gleich viel positive und negative Theilmolecüle befinden*, mögen diese nun alle je zwei zu Gesamtmoleculen verbunden sein, oder mögen einige im unverbundenen Zustande zwischen den Gesamtmoleculen zerstreut sein.

Hieraus folgt, dass in einer electrolytischen Flüssigkeit, welche sich in ihrem natürlichen Zustande befindet, indem keine Art von Theilmoleculen in ihr überwiegt, unter dem blossen Einflusse derjenigen Kraft, welche dazu dient, den Leitungswiderstand zu überwinden, solche abwechselnde Zersetzungen und Wiederverbindungen der Molecüle, wie sie zur Electricitätsleitung nöthig sind, stattfinden können ¹⁾.

Die Erklärung dieser Thatsache bietet eine eigenthümliche Schwierigkeit dar, welche, wie es mir scheint, nur dadurch gehoben werden kann, dass man ein durchaus anderes Verhalten der Flüssigkeiten annimmt, als es bisher gebräuchlich war. Ich will versuchen, dieses in den nächsten Paragraphen auseinander zu setzen.

6. Es sei eine Flüssigkeit gegeben, welche entweder ganz oder zum Theil aus electrolytischen Moleculen besteht, und wir wollen zunächst einmal annehmen, diese Molecüle hätten sich im natürlichen Zustande der Flüssigkeit in irgend einer bestimmten Anordnung gelagert, in welcher sie, so lange keine fremde Kraft

¹⁾ [Um einen Fall zu haben, wo gar keine Electroden vorkommen, kann man folgende Annahme machen. Es sei aus einem electrolytischen Leiter ein in sich geschlossener Ring gebildet. In der Nähe dieses leitenden Ringes werde ein kreisförmiger electricischer Strom oder ein Magnet bewegt, z. B. angenähert oder entfernt. Dadurch wird in dem Ringe ein Inductionsstrom erzeugt, und man hat somit in dem Electrolyten einen electricischen Strom, welcher nicht von einer Electrode zu einer anderen, sondern im Kreise durch einen überall gleichartigen Ring geht und durch eine electromotorische Kraft hervorgerufen ist, die nicht bloss an einzelnen Stellen des Ringes, sondern in allen seinen Theilen wirkt. 1866.]

auf sie einwirkt, verharrten, indem die einzelnen Molecüle zwar vielleicht um ihre Gleichgewichtslagen oscilliren, aber nicht ganz aus denselben heraustreten könnten; ferner sei, wie man es bei jeder derartigen Anordnung voraussetzen muss, die Anziehung zwischen zwei Theilmolecülen, welche zu einem Gesamtmolecül verbunden sind, und daher einander sehr nahe sind, grösser, als die Anziehung zwischen dem positiven Theilmolecül eines Gesamtmolecüls und dem negativen eines anderen. Wenn nun innerhalb dieser Masse eine electricische Kraft wirkt, welche die positiv electricischen Theilmolecüle nach einer und die negativ electricischen nach der entgegengesetzten Richtung zu treiben sucht, so fragt es sich, welchen Einfluss diese auf das Verhalten der Molecüle ausüben muss.

Die erste Wirkung würde offenbar, sofern die Molecüle als drehbar vorausgesetzt werden, darin bestehen, alle Molecüle in gleicher Weise zu richten, indem die beiden entgegengesetzt electricischen Bestandtheile jedes Gesamtmolecüls sich nach den Seiten drehen würden, wohin sie durch die wirksame Kraft getrieben werden.

Ferner würde die Kraft die zu einem Gesamtmolecül vereinigten Theilmolecüle zu trennen und nach entgegengesetzten Richtungen zu bewegen suchen, und wenn diese Bewegung eintrete, so würde dadurch das positive Theilmolecül des einen Gesamtmolecüls mit dem negativen des folgenden zusammenkommen und sich mit ihm verbinden. Nun muss aber, um die einmal verbundenen Theilmolecüle zu trennen, die Anziehung, welche sie auf einander ausüben, überwunden werden, wozu eine Kraft von bestimmter Stärke nöthig ist, und dadurch wird man zu dem Schlusse geführt, dass, so lange die in dem Leiter wirksame Kraft diese Stärke nicht besitzt, gar keine Zersetzung der Molecüle stattfinden könne, dass dagegen, wenn die Kraft bis zu dieser Stärke angewachsen ist, sehr viele Molecüle mit einem Male zersetzt werden müssen, indem sie alle unter dem Einflusse derselben Kraft stehen und fast gleiche Lage zu einander haben. In Bezug auf den electricischen Strom kann man diesen Schluss, wenn man voraussetzt, dass der Leiter nur durch Electrolyse leiten könne, so ausdrücken: *So lange die im Leiter wirksame treibende Kraft unter einer gewissen Grenze ist, bewirkt sie gar keinen Strom, wenn sie aber diese Grenze erreicht hat, so entsteht plötzlich ein sehr starker Strom.*

Dieser Schluss widerspricht aber der Erfahrung vollkommen. Schon die geringste Kraft ¹⁾ bewirkt einen durch abwechselnde Zersetzungen und Wiederverbindungen geleiteten Strom, und die Intensität dieses Stromes wächst nach dem Ohm'schen Gesetze der Kraft proportional.

Demnach muss die obige Annahme, dass die Theilmolecüle eines Electrolyten in fester Weise zu Gesamtmolecülen verbunden sind, und diese eine bestimmte regelmässige Anordnung haben, unrichtig sein. Man kann dieses Resultat noch allgemeiner folgendermaassen aussprechen. Jede Annahme, welche darauf hinauskommt, dass der natürliche Zustand einer electrolytischen Flüssigkeit ein Gleichgewichtszustand ist, in welchem jedes positive Theilmolecül mit einem negativen fest verbunden ist, und dass ferner, um die Flüssigkeit aus diesem Gleichgewichtszustande in einen anderen überzuführen, welcher dem vorigen im Wesentlichen gleicht, und sich nur dadurch von ihm unterscheidet, dass eine Anzahl positiver Theilmolecüle mit anderen negativen als vorher verbunden ist, auf diejenigen Molecüle, welche diese Veränderung erleiden sollen, eine Kraft von bestimmter Stärke wirken muss, — steht im Widerspruche mit dem Ohm'schen Gesetze.

Ich glaube daher, dass die folgende Annahme, bei welcher dieser Widerspruch gehoben ist, und welche, wie es mir scheint, auch mit den sonst bekannten Thatsachen vereinbar ist, einige Beachtung verdient.

7. In meiner Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“ ²⁾, habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass in Flüssigkeiten die Molecüle nicht bestimmte Gleichgewichtslagen haben, um welche sie nur oscilliren, sondern dass ihre Bewegungen so lebhaft sind, dass sie dadurch in ganz ver-

¹⁾ Ich muss hierbei noch einmal ausdrücklich hervorheben, dass hier, wie in dieser ganzen Abhandlung, nicht von den Kräften die Rede ist, welche an den Electroden wirken, wo die Zersetzungsproducte ausgeschieden werden und die Polarisation überwunden werden muss, sondern lediglich von der Kraft, welche innerhalb des Electrolyten selbst wirkt, wo jedes Theilmolecül, welches von dem bisher mit ihm verbundenen Theilmolecül getrennt wird, sich sogleich wieder mit einem anderen Theilmolecül derselben Art verbindet, so dass die Masse im Wesentlichen ungeändert bleibt, und nur der Leitungswiderstand zu überwinden ist.

²⁾ [Abhandlung XIV. dieser Sammlung.]

änderte und immer neue Lagen zu einander kommen, und sich unregelmässig durch einander bewegen.

Denken wir uns nun in der electrolytischen Flüssigkeit zunächst ein Mal ein einzelnes Theilmolecül, z. B. ein electro-positives, befindlich, von welchem wir voraussetzen wollen, dass sein electricischer Zustand noch ganz derselbe sei, wie in dem Momente, wo es aus einem Gesamtmolecül ausgeschieden wurde. Ich glaube nun, dass, indem dieses Theilmolecül sich zwischen den Gesamtmolecülen umherbewegt, unter den vielen Lagen, die es annehmen kann, auch zuweilen solche vorkommen, in welchen es das negative Theilmolecül irgend eines Gesamtmolecüls mit stärkerer Kraft anzieht, als die, mit welcher die beiden zu dem Gesamtmolecül gehörigen Theilmolecüle, deren Lage zu einander auch nicht ganz unveränderlich ist, sich in diesem Augenblicke gegenseitig anziehen. Sobald es in eine solche getreten ist, verbindet es sich mit diesem negativen Theilmolecül, und das bisher mit demselben verbundene positive Theilmolecül wird dadurch frei. Dieses bewegt sich nun ebenfalls allein umher und zerlegt nach einiger Zeit ein anderes Gesamtmolecül auf dieselbe Art u. s. f., und alle diese Bewegungen und Zersetzungen geschehen eben so unregelmässig, wie die Wärmebewegungen, durch welche sie veranlasst werden.

Betrachten wir ferner das Verhalten der Gesamtmolecüle unter einander, so glaube ich, dass es auch hier zuweilen geschieht, dass das positive Theilmolecül eines Gesamtmolecüls zu dem negativen eines anderen in eine günstigere Lage kommt, als jedes dieser beiden Theilmolecüle im Augenblicke gerade zu dem anderen Theilmolecül seines eigenen Gesamtmolecüls hat. Dann werden sich jene beiden bisher fremden Theilmolecüle zu einem Gesamtmolecül verbinden, und die beiden dadurch frei werdenden Theilmolecüle (das negative des ersten und das positive des zweiten Gesamtmolecüls) werden sich entweder ebenfalls unter einander verbinden, oder wenn die Wärmebewegung sie daran verhindern sollte, so werden sie sich unter die übrigen Gesamtmolecüle mischen, und dort ähnliche Zersetzungen hervorbringen, wie sie vorher von einem einzelnen Theilmolecül beschrieben wurden.

Wie häufig in einer Flüssigkeit solche gegenseitige Zerlegungen vorkommen, wird erstens von der Natur der Flüssigkeit abhängen, ob die Theile der einzelnen Gesamtmolecüle mehr oder

weniger innig zusammenhängen, und zweitens von der Lebhaftigkeit der Molecularbewegung, d. h. von der Temperatur.

8. Wenn nun in einer Flüssigkeit, deren Molecüle sich schon von selbst in einer solchen Bewegung befinden, wobei sie ihre Theilmolecüle in unregelmässiger Weise austauschen, eine electricische Kraft wirkt, welche alle positiven Theilmolecüle nach einer und alle negativen nach der entgegengesetzten Richtung zu treiben sucht, so lässt sich leicht einsehen, welcher Unterschied dadurch in der Art der Molecularbewegung eintreten muss.

Ein freies Theilmolecül wird dann nicht mehr ganz den unregelmässig wechselnden Richtungen, nach welchen es durch die Wärmebewegungen getrieben wird, folgen, sondern es wird die Richtung seiner Bewegung im Sinne der wirksamen Kraft ändern, so dass unter den Richtungen der freien positiven Theilmolecüle, obwohl sie noch sehr unregelmässig sind, doch eine gewisse Richtung vorherrscht, und ebenso die negativen Theilmolecüle sich vorherrschend nach der entgegengesetzten Richtung bewegen. Ausserdem werden bei der Einwirkung eines Theilmolecüls auf ein Gesamtmolecül und bei der Einwirkung zweier Gesamtmolecüle auf einander solche Zerlegungen, bei welchen die Theilmolecüle in ihren Bewegungen zugleich der electricischen Kraft folgen können, erleichtert werden und daher häufiger stattfinden, als ohne die Kraft, indem auch in Fällen, wo die Lage der Molecüle noch nicht günstig genug ist, dass die Zerlegung von selbst eintreten könnte, die Mitwirkung der electricischen Kraft ihr Eintreten veranlassen kann. Umgekehrt solche Zerlegungen, bei denen die Theilmolecüle sich der electricischen Kraft entgegen bewegen müssten, werden durch diese Kraft erschwert und dadurch seltener gemacht werden.

Betrachtet man im Inneren dieser Flüssigkeit, während die electricische Kraft wirkt, ein kleines auf der Richtung der Kraft senkrecht Flächenstück, so gehen durch dieses während der Zeiteinheit mehr positive Theilmolecüle in positiver als in negativer Richtung hindurch, und mehr negative Theilmolecüle in negativer als in positiver Richtung. Da nun für jede Art von Theilmolecülen zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge sich gegenseitig in ihrer Wirkung aufheben, und nur der für die eine Richtung bleibende Ueberschuss von Durchgängen in Betracht kommt, so kann man das Vorige auch einfacher so ausdrücken: *es geht eine gewisse Anzahl positiver Theilmolecüle in*

positiver und eine Anzahl negativer Theilmolecüle in negativer Richtung durch das Flächenstück. Die Grösse dieser beiden Zahlen braucht nicht gleich zu sein, weil sie ausser von der treibenden Kraft, welche für beide gleich ist, auch noch von dem Grade der Beweglichkeit abhängt, welcher bei verschiedenartigen Theilmolecülen aus mehreren Gründen verschieden sein kann.

Diese entgegengesetzte Bewegung der beiden Arten von Theilmolecülen bildet den galvanischen Strom innerhalb der Flüssigkeit. Um die Stärke des Stromes zu bestimmen, ist es nicht nöthig, die Anzahl der in positiver Richtung durch das Flächenstück gehenden positiven Theilmolecüle und die Anzahl der in negativer Richtung hindurchgehenden negativen Theilmolecüle einzeln zu kennen, sondern es genügt, wenn man die Summe beider Zahlen kennt. Mag man nämlich von der Vorstellung ausgehen, dass es zwei Electricitäten gebe, und dass ein negativ electricisches Theilmolecül mit einer gewissen Quantität freier negativer Electricität begabt sei, oder von der Vorstellung, dass es nur eine Electricität gebe, und dass ein negativ electricisches Theilmolecül weniger Electricität besitze; als für den neutralen Zustand nöthig ist, in beiden Fällen muss man annehmen, dass es zur Vermehrung eines galvanischen Stromes gleich viel beiträgt, ob ein positiv-electrisches Theilmolecül sich nach der Richtung des Stromes, oder ob ein eben so stark negativ-electrisches Theilmolecül sich nach der entgegengesetzten Richtung bewegt. Wenn wir also für den Fall, dass die Molecularbewegung der Art wäre, dass nur für die positiven Theilmolecüle ein Ueberschuss der Bewegung nach einer Richtung stattfände, und dass während der Zeiteinheit n positive Theilmolecüle in positiver Richtung durch das Flächenstück gingen, die dadurch bedingte Stromstärke mit $C \cdot n$ bezeichnen, so müssen wir dem entsprechend bei einer Bewegung, bei welcher gleichzeitig n positive Theilmolecüle in der positiven und n' negative Theilmolecüle in der negativen Richtung hindurchgehen, die Stromstärke mit $C (n + n')$ bezeichnen.

9. Bei dieser Auffassung des Zustandes der Flüssigkeiten fällt die oben erwähnte Schwierigkeit fort. Man sieht leicht, dass der Einfluss, welchen die electricische Kraft auf die schon von selbst stattfindenden, aber noch unregelmässigen Zersetzungen und Bewegungen der Molecüle übt, nicht erst beginnt, wenn die Kraft eine gewisse Stärke erreicht hat, sondern dass schon die geringste Kraft in der vorher angegebenen Weise ändernd auf dieselben

einwirken, und dass die Grösse dieser Wirkung mit der Stärke der Kraft wachsen muss. Der ganze Vorgang stimmt also mit dem Ohm'schen Gesetze sehr gut überein.

Weshalb das electriche Leitungsvermögen, welches von der Leichtigkeit, mit welcher die Zerlegungen der Molecüle innerhalb der Flüssigkeit geschehen, abhängt, bei verschiedenen Flüssigkeiten so verschieden ist, weshalb z. B. bei den Molecülen des Schwefelsäurehydrats die Zerlegungen so sehr viel leichter stattfinden, als bei den Wassermolecülen, und woher der bedeutende Einfluss kommt, welchen die Verdünnung der Schwefelsäure auf die Güte der Leitung ausübt, ist freilich bisher nicht hinlänglich erklärt, indessen sehe ich darin auch nichts, was als Widerspruch gegen die vorstehende Theorie geltend gemacht werden könnte.

Der Umstand dagegen, dass bei Leitern zweiter Klasse das Leitungsvermögen mit wachsender Temperatur zunimmt, erklärt sich aus dieser Theorie in sehr ungezwungener Weise, indem die grössere Lebhaftigkeit der inneren Bewegung offenbar dazu beitragen muss, die gegenseitigen Zerlegungen der Molecüle zu erleichtern.

Vergleichen wir die ältere Grotthuss'sche Theorie mit der hier entwickelten, so liegt der Unterschied hauptsächlich darin, dass in jener angenommen wird, die Bewegung werde erst durch die electriche Kraft hervorgerufen, und finde nur nach zwei bestimmten Richtungen statt, indem die Zersetzungen regelmässig von Molecül zu Molecül fortschreiten, während nach dieser die schon vorhandenen Bewegungen nur geändert werden, und auch das nicht so, dass sie vollkommen regelmässig werden, sondern nur so, dass in der noch immer grossen Mannichfaltigkeit von Bewegungen die beiden bestimmten Richtungen vorherrschen.

10. Nachdem ich die vorstehende Ansicht über das Verhalten electrolytischer Flüssigkeiten niedergeschrieben hatte, erfuhr ich in der Unterhaltung mit einem Chemiker, dass eine ähnliche Ansicht über das Verhalten zusammengesetzter flüssiger und luftförmiger Körper schon von Williamson in einer Abhandlung über die Theorie der Aetherbildung¹⁾ ausgesprochen ist. Es heisst in dieser Abhandlung unter anderen²⁾: „Wir werden auf

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 77, S. 37. Gelesen vor der *British Association* zu Edinburg.

²⁾ A. s. O. S. 46.

diese Weise zu der Annahme geführt, dass in einem Aggregat von Molecülen jeder Verbindung ein fortwährender Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Elementen vor sich geht. Angenommen z. B., ein Gefäss mit Salzsäure würde durch eine grosse Zahl von Molecülen von der Zusammensetzung ClH ausgefüllt, so würde uns die Betrachtung, zu der wir gelangt sind, zu der Annahme führen, dass jedes Atom Wasserstoff nicht in ruhiger Gegeneinanderlagerung neben dem Atom Chlor bleibe, mit dem es zuerst verbunden war, sondern dass ein fortwährender Wechsel des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen stattfindet.“

Hiernach scheint Williamson sogar eine noch grössere Wandelbarkeit in der Gruppierung der Theilmolecüle anzunehmen, als zur Erklärung der Electricitätsleitung nöthig ist. Er spricht von einem fortwährenden Wechsel eines Wasserstoffatoms mit anderen Wasserstoffatomen, während es zur Erklärung der Electricitätsleitung genügt, wenn bei den Zusammenstössen der Gesamtmolecüle hin und wieder und vielleicht verhältnissmässig selten ein Austausch der Theilmolecüle stattfindet.

Williamson führt zur Bestätigung seiner Ansicht das Verhalten an, welches stattfindet, wenn in einer Flüssigkeit zwei Verbindungen mit verschiedenen electro-positiven und verschiedenen electro-negativen Bestandtheilen gelöst sind, dass dann die beiden ursprünglichen Verbindungen nicht einfach bestehen bleiben, oder eine andere Anordnung der Art entsteht, bei welcher ein electro-positiver Bestandtheil ausschliesslich mit Einem der beiden electro-negativen Bestandtheile verbunden ist, und umgekehrt, sondern dass alle vier möglichen Combinationen sich in einem gewissen Verhältnisse bilden, woher es kommt, dass, wenn irgend eine der vier Verbindungen unlöslich ist, diese sich ausscheidet. Auch ich glaube, dass dieses Verhalten sich sehr natürlich daraus erklärt, dass die Verbindungen je zweier Theilmolecüle nicht fest, sondern wandelbar sind, und dass ein positives Theilmolecül nicht bloss ein positives Theilmolecül derselben Art, sondern auch ein solches von anderer Art verdrängen kann, und ich habe dieses Verhalten bei der Aufstellung der oben entwickelten Theorie gleich mit im Auge gehabt. Indessen halte ich es auch hierbei nicht für nöthig, dass alle Molecüle in fortwährendem Wechsel begriffen sind, sondern es scheint mir zu genügen, wenn sie sich hin und wieder gegenseitig austauschen, denn wenn die Anzahl der Austausche auch im Verhältniss zur

Anzahl der Stösse gering ist, so kann sie doch an sich betrachtet noch sehr gross sein, und daher in kurzer Zeit eine bedeutende Aenderung in der ursprünglichen Verbindungsart hervorbringen.

Da ich zu dem Schlusse über die im Inneren einer Flüssigkeit stattfindenden Austausch der Theilmoleculé ganz unabhängig und auf einem durchaus anderen Wege wie Williamson gelangt bin, so habe ich, auch nachdem ich die Abhandlung desselben kennen gelernt habe, doch noch geglaubt, meine Betrachtungen unverändert mittheilen zu dürfen, indem es dadurch am besten ersichtlich sein wird, in wie fern diese beiden Betrachtungsweisen einander gegenseitig zur Bestätigung dienen.

11. Es ist in neuerer Zeit mehrfach die Frage erörtert, ob in Leitern zweiter Klasse neben der Leitung durch Electrolyse auch noch eine Electricitätsleitung der Art, wie in Leitern erster Klasse stattfindet.

Vom theoretischen Gesichtspuncte aus scheint mir der Annahme, dass beide Arten von Leitung in demselben Körper gleichzeitig stattfinden können, nichts entgegen zu stehen. Die Bestimmung aber, wie sich in einzelnen Fällen die beiden verschiedenen Leitungen ihrer Grösse nach zu einander verhalten, wird bei dem Mangel an genau festgestellten Thatsachen, welche als Grundlage für theoretische Schlüsse dienen könnten, für jetzt wohl ganz der experimentellen Untersuchung überlassen bleiben müssen.

Für diejenigen Körper, welche bis jetzt in dieser Beziehung untersucht sind, und welche ihrer vielfachen Anwendung wegen die wichtigsten sind, hat sich gezeigt, dass die Leitung ohne Electrolyse, wenn sie überhaupt existirt, jedenfalls sehr gering ist, und es wird daher nicht nöthig sein, auf diese Art von Leitung, welche übrigens theoretisch nichts wesentlich Neues darbieten würde, hier näher einzugehen.

12. Es bleibt endlich noch eine Erscheinung zu erwähnen, welche in manchen Fällen mit der Electricitätsleitung verbunden ist, nämlich die beim Durchgange des Stromes durch eine poröse Wand stattfindende Fortführung der Flüssigkeit in der Richtung des positiven Stromes.

Diese Erscheinung hat besonders Wiedemann¹⁾ sorgfältig untersucht, und ist dabei zu einer Reihe für die Theorie der Erschei-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 87, S. 321 und Bd. 99, S. 177.

nung wichtiger Gesetze gelangt, von denen mehrere gegen das Ende seiner ersten Abhandlung in dem Satze zusammengefasst sind, „dass eine electricische Spannung, welche an beiden Seiten einer in eine beliebige Flüssigkeit eingesenkten porösen Wand vorhanden ist, die Flüssigkeit von der positiven zur negativen Seite mit einer Kraft fortführt, die einem jener Spannung direct proportionalen hydrostatischen Drucke gleich ist.“

Was Wiedemann hier die electricische Spannung nennt, ist, mathematisch ausgedrückt, die Differenz der an beiden Grenzflächen der porösen Wand stattfindenden Werthe der Potentialfunction der freien Electricität, und wenn man erwägt, in welcher Weise die innerhalb der Wand wirkende electricische Kraft, welche den electricischen Strom treibt, von jener Differenz abhängt, so findet man, dass man den obigen Satz einfacher so ausdrücken kann: *Die Kraft, welche die Flüssigkeit durch die poröse Wand treibt, ist der Kraft, welche die Electricität hindurchtreibt, proportional.*

Dieser Satz ist so einfach, dass man dadurch vielleicht veranlasst werden könnte, ihm eine allgemeine Gültigkeit zuzuschreiben, und zu glauben, dass bei der Electricitätsleitung in Electrolyten überhaupt ein bestimmter Zusammenhang stattfände zwischen der Kraft, welche die Electricität innerhalb der Flüssigkeit treibt, und einer zweiten Kraft, welche die Flüssigkeit selbst vorwärts treibt, und dass daher eine Erklärung der Electricitätsleitung, bei welcher die letztere Kraft nicht berücksichtigt ist, nothwendig unvollständig sein müsse. Diese Ansicht würde aber unrichtig sein. Der Satz darf nur auf die Fälle angewendet werden, für welche Wiedemann ihn gefunden hat. Die Flüssigkeit muss sich in einer porösen Wand befinden, und wenn man mehrere poröse Wände zur Vergleichung anwendet, so müssen diese von gleicher Beschaffenheit sein. In einer zusammenhängenden Flüssigkeitsmasse ist, wie man aus manchen bekannten That- sachen schliessen kann, und wie in neuerer Zeit auch durch specielle Versuche von Breda und Logeman¹⁾ nachgewiesen ist, jene zweite Kraft entweder gar nicht vorhanden, oder doch verschwindend klein. Wir haben es hier also mit einer Kraft zu thun, welche nicht allgemein mit der Electricitätsleitung verbunden ist, sondern nur innerhalb einer porösen Wand wirkt, oder

¹⁾ *Biblioth. univ. T. 33, p. 1* und *Pogg. Ann. Bd. 100, S. 149.*

anders ausgedrückt, welche nur wirkt, wenn die Flüssigkeit, anstatt eine zusammenhängende Masse zu bilden, in sehr viele sehr feine Kanäle vertheilt ist.

Eine Erklärung dieser Erscheinung ist bis jetzt noch nicht gelungen ¹⁾, und auch die Ansicht, welche ich selbst mir davon gebildet habe, ist noch zu hypothetisch, als dass ich es für angemessen halten könnte, hier darauf einzugehen. Für den Zweck der vorliegenden Abhandlung genügt es, wenn zugestanden wird, dass es bei den obigen Betrachtungen über die Art, wie die Electricitätsleitung innerhalb einer zusammenhängenden Masse einer electrolytischen Flüssigkeit stattfindet, nicht nöthig war, jene Erscheinung zu berücksichtigen.

13. Nur in Einer Beziehung glaube ich die Erscheinung noch zum Gegenstande einer kurzen Betrachtung machen zu müssen, nämlich in Bezug auf die mit ihr verbundene Arbeitsleistung und Wärmeerzeugung.

Zunächst unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die Bewegung der Flüssigkeit durch die Wand von derselben freien Electricität verursacht wird, welche das Strömen der Electricität innerhalb der Wand veranlasst. Ferner muss man nach dem, was sonst über die Wirkung der Electricität bekannt ist, annehmen, dass die von der freien Electricität ausgehende Kraft wiederum nur auf Electricität wirken kann, und auf Massenmoleküle nur insofern, als sie electricisch sind. Wir können also sagen: die unmittelbare Wirkung der von der freien Electricität ausgeübten Kraft besteht nur darin, Electricität zu bewegen, und die Bewegung der materiellen Massen ist eine mit der Electricitätsbewegung verbundene secundäre Wirkung.

Demnach lässt sich die ganze von der electricischen Kraft gethane Arbeit innerhalb einer porösen Wand eben so einfach bestimmen, wie in anderen Leitern. Sie wird nämlich dargestellt durch die Zunahme des Potentials der treibenden freien Electricität auf die durch die Wand hindurchströmende Electricität.

Die auf die materiellen Massen übertragenen Wirkungen dieser Arbeit sind aber in einer porösen Wand zum Theil andere

¹⁾ [Später ist über diesen Gegenstand eine schöne Untersuchung von Quincke gemacht (Pogg. Ann. Bd. CXIII, S. 513, 1861), deren Resultate, wie man leicht erkennen wird, mit den hier gemachten Bemerkungen vollkommen übereinstimmen. 1866.]

als in einer zusammenhängenden Flüssigkeitsmasse. Ein Theil, und in den meisten Fällen der bei weitem grösste Theil der Arbeit wird dazu verwendet, den Leitungswiderstand ganz in gewöhnlicher Weise unter Zerlegungen und Wiederverbindungen der Molecüle und entgegengesetzten Bewegungen der Theilmolecüle zu überwinden. Dieser Theil der Arbeit wird innerhalb der Wand vollständig in Wärme verwandelt. Ein anderer Theil der Arbeit dagegen wird auf die Bewegung der ganzen Flüssigkeit verwendet, und in Bezug auf diesen kann ein doppeltes Verhalten stattfinden.

Es kommt darauf an, ob die Flüssigkeit beim Durchgange durch die Wand einen Gegendruck, welchen man sich als einen hydrostatischen Druck vorstellen kann, zu überwinden hat oder nicht. Erleidet die Flüssigkeit keinen Gegendruck, so ist nur die Reibung in der Wand zu überwinden, und dabei wird auch dieser Theil der Arbeit ganz in Wärme verwandelt. Findet aber ein Gegendruck statt, welcher jedoch nicht gross genug ist, um das Wandern der Flüssigkeit zu verhindern, so ist die auf das Hindurchtreiben von Flüssigkeit verwendete Arbeit an sich schon geringer, weil weniger Flüssigkeit hindurch getrieben wird, und von dieser Arbeit wird auch nur ein Antheil in Wärme verwandelt, und der andere wird dazu verbraucht, den hydrostatischen Druck zu überwinden, oder, wie man auch sagen kann, wird durch die negative Arbeit des hydrostatischen Gegendrucks aufgehoben. Ist endlich der Gegendruck so gross, dass er der hindurchtreibenden Kraft das Gleichgewicht hält, und also gar kein Wandern der Flüssigkeit stattfindet, so ist auch der auf dieses bezügliche Theil der Arbeit Null.

Man kann diese verschiedenen Fälle so zusammenfassen. In den beiden Grenzfällen, wo entweder gar kein Gegendruck stattfindet, oder der Gegendruck so gross ist, dass gar kein Wandern stattfindet, wird die ganze von der electricischen Kraft gethane Arbeit in Wärme verwandelt; in den Zwischenfällen dagegen wird ein Theil der Arbeit zur Ueberwindung des hydrostatischen Gegendruckes verbraucht.

14. Die Grösse der auf das Hindurchtreiben der Flüssigkeit verwendeten Arbeit und desjenigen Theiles derselben, welcher zur Ueberwindung des Gegendruckes verbraucht wird, lässt sich leicht bestimmen. Stellt man die Kraft, welche die Flüssigkeit durch die Wand treibt, und welche man sich ebenfalls durch

einen hydrostatischen Druck ersetzt denken kann, durch Gewichte auf eine Flächeneinheit dar, so braucht man diese Zahl nur mit dem Volumen der während einer gewissen Zeit hindurch getriebenen Flüssigkeit zu multipliciren, um die von der hindurchtreibenden Kraft während der Zeit gethane Arbeit zu erhalten. Ebenso erhält man die negative Arbeit des Gegendruckes, wenn man das Volumen der Flüssigkeit mit diesem Drucke multiplicirt.

Um eine ungefähre Vorstellung von dem Werthe dieser Arbeitsgrößen zu erhalten, wollen wir beispielsweise annehmen, die hindurchtreibende Kraft sei so gross, dass sie einen hydrostatischen Gegendruck von einer ganzen Atmosphäre überwinden könne. Dann ist diese Kraft in Kilogrammen auf ein Quadratmeter ausgedrückt 10333, und diese Zahl muss man, um die Arbeit in Kilogrammometer ausgedrückt zu erhalten, mit dem in Kubikmeter ausgedrückten Volumen der hindurchgetriebenen Flüssigkeit multipliciren. Betrachten wir z. B. einen Zeitraum, während dessen ein Liter oder 0,001 Kubikmeter hindurchgetrieben wird, so erhalten wir als entsprechende Arbeit

$$10333 \cdot 0,001 = 10,333 \text{ Kilogrammometer.}$$

Denkt man sich diese Arbeit in Wärme verwandelt, so giebt sie

$$\frac{10,333}{423,55} = \frac{1}{41} \text{ Wärmeeinheit,}$$

also so viel Wärme, um ein Liter Wasser, welches ein Kilogramm wiegt, um

$$\frac{1}{41} \text{ Grad C.}$$

zu erwärmen, oder das hindurchgetriebene Liter der Flüssigkeit um

$$\frac{1}{41 \cdot c s} \text{ Grad C.}$$

zu erwärmen, wenn c die spezifische Wärme und s das spezifische Gewicht ¹⁾ der Flüssigkeit ist.

Man kann dieses Resultat, in welchem nur der grösseren Anschaulichkeit wegen bestimmte Werthe zu Grunde gelegt sind,

¹⁾ [Bei der ersten Veröffentlichung dieser Abhandlung in Pogg. Ann. Bd. CI. war der Buchstabe s vergessen; er ist aber in den Berichtigungen des folgenden Bandes angeführt. 1866.]

ohne Weiteres verallgemeinern. Sei die Kraft, mit welcher die Flüssigkeit durch die Wand getrieben wird, wenn man sie sich durch einen hydrostatischen Druck ersetzt denkt, in Atmosphären ausgedrückt durch p bezeichnet, so ist die Arbeit, welche beim Hindurchtreiben eines gewissen Volumens der Flüssigkeit von dieser Kraft gethan wird, so gross, dass, wenn sie in Wärme verwandelt würde, dadurch die hindurchgetriebene Flüssigkeit um

$$\frac{p}{41 \cdot c s} \text{ Grad C.}$$

erwärmt werden könnte.

Diese Arbeit ist so gering, dass sie in den meisten Fällen nur einen kleinen Theil der ganzen von der electricischen Kraft innerhalb der porösen Wand gethanen Arbeit bilden kann. Nur bei sehr schlecht leitenden Flüssigkeiten kann sie verhältnissmässig beträchtlicher werden, da von schlecht leitender Flüssigkeit bei gleicher Stromstärke eine grössere Menge durch die Wand dringt, als von gut leitender.

Aus der Art, wie in einer porösen Wand die Bewegung der Electricität mit der Bewegung der Flüssigkeit zusammenhängt, ist es mir wahrscheinlich, dass, wenn die Differenz der an beiden Seiten der Wand stattfindenden Werthe der Potentialfunction ungeändert bleibt, die Electricitätsmenge, welche während der Zeiteinheit durch die Wand geht, etwas geringer ist, wenn durch einen hydrostatischen Gegendruck das Wandern der Flüssigkeit verhindert wird, als wenn dieses nicht geschieht, oder mit andern Worten, dass dadurch, dass man das Wandern der Flüssigkeit verhindert, der Leitungswiderstand der Wand etwas vermehrt wird. Der Unterschied kann aber aus den vorher angegebenen Gründen bei Flüssigkeiten, welche nicht sehr schlecht leiten, nur klein sein.

NOTIZ

über

die Beziehung zwischen der chemischen Action, welche in einer Volta'schen Säule stattfindet, und den durch den Strom hervorgebrachten Wirkungen.

Entnommen aus den Archives des sciences physiques et naturelles, Bibliothèque universelle de Genève t. XXXVI, p. 119; 1857.

[Wenn ein electricischer Strom durch eine Volta'sche Säule hervorgebracht wird, so findet in dieser eine chemische Action statt, welche nicht unmittelbar die Wärme entwickelt, die sie entwickeln könnte, wenn sie unter anderen Umständen stattfände. Diejenige bei dieser Action von den molecularen Kräften gethane Arbeit, welche, anstatt unmittelbar Wärme zu erzeugen, den electricischen Strom hervorruft, möge kurz die *verbrauchte Arbeit* genannt werden. Der Strom seinerseits, indem er den Leitungswiderstand überwindet, erzeugt in den Leitern *Wärme*. Sofern der Strom keine äusseren Wirkungen hervorbringt, ist diese *erzeugte Wärme* der *verbrauchten Arbeit* äquivalent.

Wenn dagegen der Strom eine äussere Wirkung hervorzubringen, z. B. eine electromagnetische Maschine zu treiben hat, so nimmt die Stärke des Stromes ab, und damit wird zugleich einerseits die chemische Action und der mit ihr verbundene Arbeitsverbrauch, und andererseits die bei der Ueberwindung des Leitungswiderstandes stattfindende Wärmeerzeugung geringer. Es fragt sich nun, in welcher Beziehung jetzt diese beiden Grössen zu einander stehen, ob wiederum die erzeugte Wärme der verbrauchten Arbeit äquivalent ist, oder ob sich unter Anwendung der in der Electricitätslehre geltenden Gesetze ein Ueberschuss an verbrauchter Arbeit in der Säule nachweisen lässt, wel-

cher als Aequivalent der äusserlich hervorgebrachten Wirkungen zu betrachten ist.

Hierüber habe ich, obwohl die Sache nicht mehr neu war, wegen einer Meinungsverschiedenheit mit Herrn Soret einige Bemerkungen in den Archives des sciences phys. et nat. von 1857 veröffentlicht, welche hier in deutscher Uebersetzung Platz finden mögen, weil sie den Hauptpunct, um den es sich dabei handelt, kurz und, wie ich glaube, leicht-fasslich hervorheben. 1866.]

Wenn die Intensität des Stromes, während er äusserlich eine Arbeit thut, abnimmt, so nimmt dabei die chemische Action im einfachen Verhältnisse und die erzeugte Wärme im quadratischen Verhältnisse ab. Folglich muss die erzeugte Wärme kleiner als die verbrauchte Arbeit werden. Es bleibt somit von der in der Säule verbrauchten Arbeit ein Ueberschuss, welcher das Aequivalent der äusserlich gethanen Arbeit ist.

Die Sache wird noch klarer durch einige einfache Formeln.

Sei a die Menge des Zinks, welche in einem galvanischen Elemente durch einen Strom von der Einheit der Intensität während der Einheit der Zeit aufgelöst wird. Wenn dann Z die Menge des Zinks bezeichnet, welche in einer Säule von n Elementen durch einen Strom von der Intensität I während der Zeiteinheit aufgelöst wird, so haben wir die Gleichung:

$$(1) \quad Z = anI.$$

Die übrigen chemischen Actionen, welche die Auflösung des Zinks begleiten, sind in den verschiedenen galvanischen Elementen verschiedenen, und ebenso verhält es sich folglich auch mit der in den Elementen verbrauchten Arbeit. Sei e die verbrauchte Arbeit für die Gewichtseinheit Zink, eine Arbeitsgrösse, welche je nach den Elementen ungleich und z. B. in einem Grove'schen Elemente grösser als in einem Daniell'schen Elemente ist. Sei ferner W die Arbeit, welche in der ganzen Säule während der Zeiteinheit verbraucht wird, wenn der Strom die Intensität I hat. Dann hat man die Gleichung:

$$(2) \quad W = eZ = aenI.$$

Die Wärmemenge H , welche durch denselben Strom [bei Ueberwindung des Leitungswiderstandes] erzeugt wird, wird bestimmt durch die Gleichung:

$$(3) \quad H = AlI^2,$$

worin l den ganzen Leitungswiderstand der Schliessung bedeutet, und A eine Constante darstellt, von der ich nachgewiesen habe¹⁾, dass sie

¹⁾ Ueber die bei einem stationären electrischen Strome in dem Leiter gethane Arbeit und erzeugte Wärme. [Abhandlung XI. dieser Sammlung.]

nichts anderes als das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit ist, vorausgesetzt dass die Stromintensität und der Leitungswiderstand nach mechanischen Maassen gemessen wird.

Wenn eine Schliessung, welche eine galvanische Säule enthält, sich unter solchen Umständen befindet, wo sie keine äusserliche Wirkung ausübt oder erleidet, so nimmt der Strom von selbst diejenige Intensität an, welche nothwendig ist, damit die erzeugte Wärme der verbrauchten Arbeit äquivalent werde. Wenn also W_1 und H_1 die speciellen Werthe von W und H sind, welche diesem Falle entsprechen, so hat man:

$$(4) \quad H_1 = A W_1,$$

welche Gleichung dazu dient, die Intensität I_1 des Stromes, welcher unter diesen Umständen entsteht, zu bestimmen. Unter Anwendung der Gleichungen (2) und (3) geht diese Gleichung nämlich über in:

$$(5) \quad AlI_1^2 = AaenI_1,$$

woraus folgt:

$$(6) \quad I_1 = \frac{aen}{l}.$$

Die in dieser Gleichung vorkommende Grösse aen ist diejenige, welche man gewöhnlich die electromotorische Kraft der Säule nennt.

Wir wollen nun annehmen, der Strom vollbringe äusserlich eine Arbeit, und dadurch sei seine Intensität um die Grösse i vermindert. Der Einfachheit wegen wollen wir noch annehmen, dass diese Verminderung constant sei, denn wenn sie veränderlich wäre, so müssten wir statt einer Zeiteinheit nur ein Element der Zeit betrachten. Die gegenwärtige Intensität des Stromes ist also:

$$I = I_1 - i.$$

Indem man diesen Werth in die Gleichungen (2) und (3) einführt, erhält man:

$$(7) \quad W = aen(I_1 - i)$$

$$(8) \quad H = Al(I_1 - i)^2 \\ = A[lI_1(I_1 - i) - li(I_1 - i)].$$

Substituirt man in der letzten Gleichung für I_1 seinen Werth aus (6), so kann man schreiben:

$$H = A[aen(I_1 - i) - li(I_1 - i)]$$

und folglich auch, gemäss der Gleichung (7):

$$(9) \quad H = A[W - li(I_1 - i)].$$

Aus dieser Gleichung ersieht man, dass die erzeugte Wärme zu klein ist, um der verbrauchten Arbeit äquivalent zu sein. *Der Rest dieser letzteren, nämlich die Grösse*

$$li(I_1 - i)$$

stellt denjenigen Verbrauch dar, welcher der äusserlich gewonnenen Arbeit entspricht.

Ebenso findet man, dass in dem Falle, wo durch einen äusseren Einfluss die Intensität des Stromes vermehrt wird, die erzeugte Wärme die [in der Säule] verbrauchte Arbeit übertrifft. Man braucht für diesen Fall nur die Grösse i mit dem Pluszeichen einzuführen, wodurch man an der Stelle von (9) erhält:

$$(10) \quad H = A [W + li(I_1 + i)].$$

Wenn die Schliessung, in welcher der Strom i inducirt wird, keine eigene Stromquelle enthält, so muss man $W = 0$ und $I_1 = 0$ setzen, wodurch die letzte Gleichung übergeht in:

$$H = A li^2,$$

welches für einen inducirten Strom dieselbe Gleichung ist, wie (8) für einen beliebigen Strom.

N O T I Z

über

die Zunahme des electrischen Leitungswiderstandes der einfachen Metalle mit der Temperatur.

Pogg. Ann. Augustheft 1858, Bd. CIV, S. 650 und Phil. Mag. 4th Ser.
Vol. XVI, p. 400.

Im Maihefte dieser Annalen¹⁾ befindet sich eine interessante Abhandlung von Arndtsen über den Leitungswiderstand der Metalle bei verschiedenen Temperaturen, in welcher der Verfasser zu dem Resultate gelangt, dass bei den einfachen Metallen, die er untersucht hat, mit Ausnahme des Eisens, der Leitungswiderstand gleichmässig mit der Temperatur wächst²⁾, und dass ferner die verhältnissmässige Zunahme

¹⁾ [Pogg. Ann. Bd. CIV, S. 1.]

²⁾ [Während bei den übrigen einfachen Metallen die beobachtete Zunahme des Leitungswiderstandes sich durch Ein Glied, welches die Temperatur t als Factor hat, ausdrücken lässt, muss beim Eisen noch ein zweites Glied mit dem Factor

bei den verschiedenen Metallen wenig von einander abweicht. Nennt man den Leitungswiderstand beim Gefrierpunkte 100, so liegen die Zahlen, welche die Zunahme für 1° C. angeben, bei den sechs untersuchten Metallen, mit Einschluss des Eisens, zwischen 0,327 und 0,413 ¹⁾, und Arndtsen fügt hinzu, dass man vielleicht, wenn man absolut chemisch reine Metalle anwendete und die Untersuchung noch genauer ausführte, ganz übereinstimmende Zahlen finden würde.

Beim Anblicke dieser Zahlen ist es mir aufgefallen, dass sie dem Ausdehnungscoefficienten permanenter Gase nahe liegen. Wenn man das beim Eisen vorkommende quadratische Glied vernachlässigt, und aus den sämtlichen ersten Coefficienten ²⁾ das Mittel nimmt, so erhält man für den Leitungswiderstand w_t bei der Temperatur t , verglichen mit dem Leitungswiderstande w_0 beim Gefrierpunkte, die Formel:

$$w_t = w_0 (1 + 0,00366 \cdot t),$$

woraus folgen würde, dass der Leitungswiderstand der einfachen Metalle im festen Zustande nahe proportional der *absoluten Temperatur* wäre ³⁾.

Obwohl die Anzahl der von Arndtsen untersuchten Metalle noch zu gering und die Uebereinstimmung zu unvollkommen ist, um schon einen sicheren Schluss zu gestatten, so glaube ich doch, dass diese Bemerkung vielleicht von einigem Interesse sein und zu weiteren Untersuchungen Anregung geben könnte.

¹⁾ hinzugefügt werden. Der constante Coefficient von t^2 ist aber so klein, dass bei geringen Temperaturdifferenzen das zweite Glied vernachlässigt und somit das Eisen in Bezug auf die Form des Ausdruckes den übrigen Metallen zugesellt werden kann. 1866.]

¹⁾ Auch die von Mathiessen für Kalium und Natrium im festen Zustande gefundenen Zahlen fallen zwischen diese Grenzen. (S. Pogg. Ann. Bd. C, S. 183.)

²⁾ [Nämlich aus den bei sämtlichen untersuchten Metallen vorkommenden Coefficienten von t . 1866.]

³⁾ [Beim Lesen des von Arndtsen mitgetheilten Resultates, dass die verhältnissmäßige Zunahme des Leitungswiderstandes mit der Temperatur bei den verschiedenen Metallen wenig von einander abweiche, stieg mir sofort der Gedanke auf, dass, wenn diese Zunahme von der Natur des Stoffes unabhängig und nur von der Temperatur abhängig sei, sie jedenfalls zur *absoluten* Temperatur in einer einfachen Beziehung stehen müsse, und diese Erwartung fand ich bei näherer Betrachtung der Zahlen in der im Texte angegebenen Weise bestätigt. 1866.]

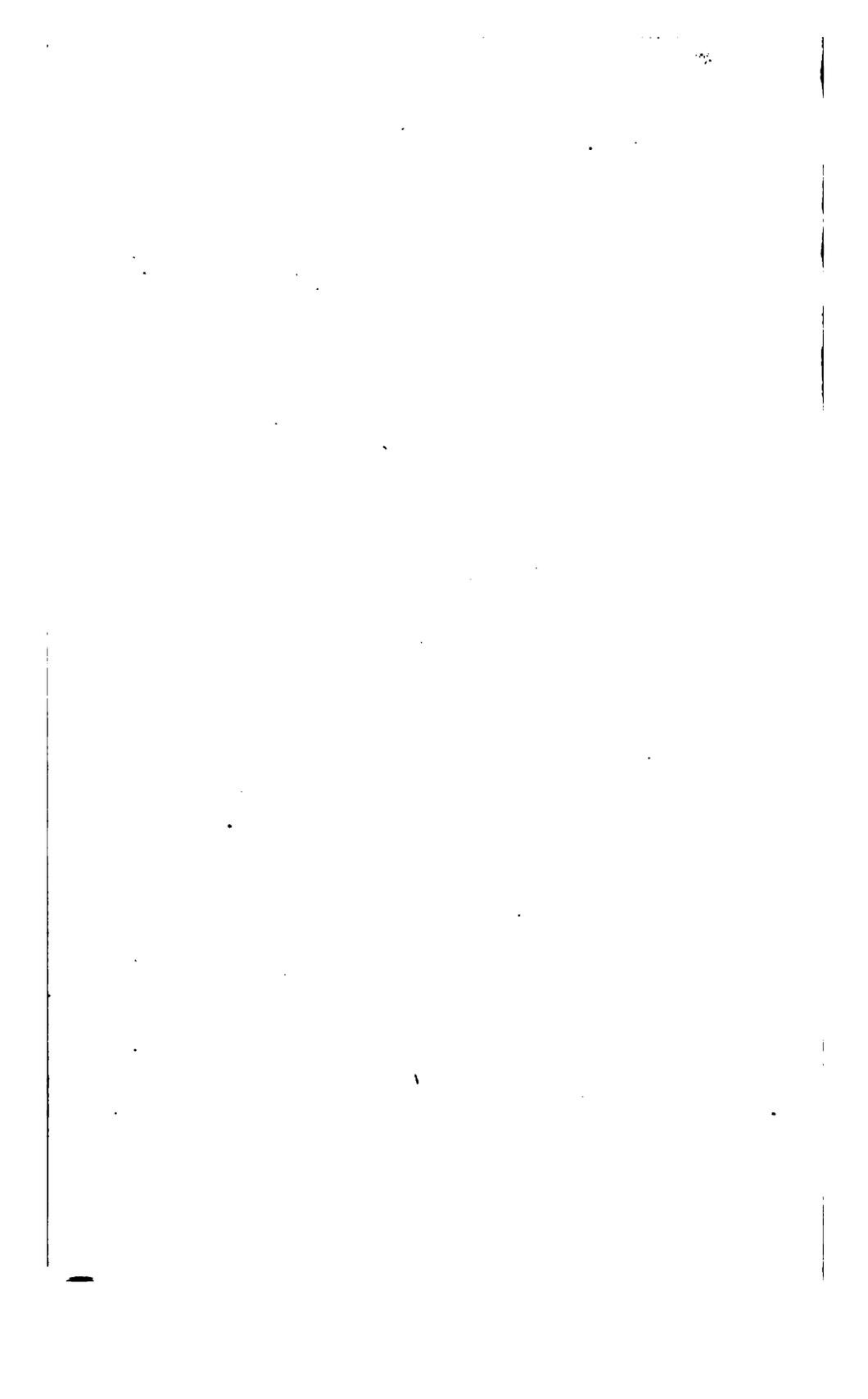
ABHANDLUNGEN

ÜBER DIE ZUR

ERKLÄRUNG DER WÄRME

ANGENOMMENEN

MOLECULARBEWEGUNGEN.



ABHANDLUNG XIV.

Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen.

Poggendorff's Annalen Märzheft 1857, Bd. C, S. 353; Phil. Mag. 4th Ser. Vol. XIV, p. 108; Archives des sciences phys. et nat., Bibl. univ. de Genève t. XXXVI, p. 293.

1. Schon bevor ich meine erste, im Jahre 1850 veröffentlichte Abhandlung über die Wärme schrieb, in welcher vorausgesetzt ist, dass die Wärme eine Bewegung sei, hatte ich mir über die Art dieser Bewegung eine bestimmte Vorstellung gebildet, welche ich auch schon zu verschiedenen Untersuchungen und Rechnungen angewandt hatte. Ich habe diese Vorstellung in meinen bisherigen Abhandlungen absichtlich unerwähnt gelassen, weil es mein Wunsch war, die Schlüsse, welche sich aus gewissen allgemeinen Principien ableiten lassen, von denjenigen, welche eine bestimmte Art der Bewegung voraussetzen, zu trennen, und weil ich hoffte, meine Ansicht über die letztere und die daraus hervorgehenden speciellen Folgerungen später in einer besonderen Abhandlung zusammenfassen zu können. Die Ausführung dieses Planes hat sich aber länger verzögert, als ich anfangs glaubte, indem ich, theils wegen der Schwierigkeit des Gegenstandes, theils wegen anderer Arbeiten, der Entwicklung noch nicht den Grad von Vollständigkeit geben konnte, welcher mir für die Publication nothwendig zu sein schien.

In neuerer Zeit ist nun von Krönig eine Abhandlung unter dem Titel „Grundzüge einer Theorie der Gase“¹⁾ veröffentlicht, in welcher ich einen Theil meiner eigenen Ansichten wiedergefunden habe. Ich bin weit davon entfernt, Krönig gegenüber, welcher auf diese Ansichten eben so selbstständig wie ich gekommen ist, und sie vor mir veröffentlicht hat, irgend ein Prioritätsrecht zu beanspruchen. Da indessen der Gegenstand durch diese Abhandlung einmal angeregt ist, so glaube ich nun auch den Theil meiner Ansichten, welchen ich in ihr noch nicht gefunden habe, veröffentlichen zu müssen. Ich beschränke mich dabei aber für jetzt auf die kurze Anführung einiger Hauptpunkte, indem ich mir eine vollständigere Auseinandersetzung für später vorbehalte²⁾.

¹⁾ Zuerst als besondere Schrift gedruckt in Berlin bei A. W. Hayn, und dann in Pogg. Ann. Bd. 99, S. 315.

²⁾ Ich darf hier nicht unerwähnt lassen, dass ich schon vor längerer Zeit in einer Unterhaltung mit Hrn. William Siemens aus London, als dieser in Berlin zum Besuche war, erfahren habe, dass auch Hr. Joule in den Abhandlungen der *Lit. and Phil. Soc. of Manchester* ähnliche Ideen ausgesprochen hat. Es war dieses ein Grund mehr für mich mit der Publication meiner Ansichten, da sie doch nicht mehr vollständig neu waren, weniger zu eilen, als ich sonst vielleicht gethan hätte. Die betreffende Abhandlung von Joule habe ich mir bis jetzt nicht verschaffen können, und weiss daher nicht, wie weit er die Sache verfolgt hat, und ob seine Ansichten mit den meinigen in allen Punkten übereinstimmen. Es wäre zu wünschen, dass Hr. Joule seine Abhandlung auch in einer mehr verbreiteten Zeitschrift bekannt machte.

[Hr. Joule hat dem hier geäußerten Wunsche in sehr entgegenkommender Weise entsprochen, indem er seine Abhandlung noch einmal im *Phil. Mag. 4th Ser. Vol. XIV, p. 211* hat abdrucken lassen, wodurch er ausser mir gewiss auch viele andere Physiker zu Dank verpflichtet hat. Auch vor Joule und Krönig haben, wie mir später bekannt geworden ist, schon mehrere Autoren ähnliche Ideen über den gasförmigen Zustand ausgesprochen. Was darüber zu meiner Kenntniss gelangt ist, habe ich in einer Anmerkung zu einer im Jahre 1862 veröffentlichten Abhandlung (welche weiter unten als Abhandlung XVI folgen wird) zusammengestellt. Des Zusammenhanges wegen scheint es mir aber zweckmässiger, das dort Gesagte gleich hier anzuschliessen.

Nachdem dort bemerkt ist, dass Joule selbst schon Herapath als ihm vorangehend erwähnt hat, heisst es weiter: „Etwas später hat P. du Bois-Reymond darauf hingewiesen, dass schon Dan. Bernoulli in seiner *Hydrodynamica* dieselbe Ansicht ausgesprochen und bis zu einem gewissen Grade entwickelt hat. In neuester Zeit bin ich auf ein von Prevost herausgegebenes Buch aufmerksam gemacht (*Deux Traités de Phy-*

2. Krönig nimmt an, dass die Gasmolecüle nicht um bestimmte Gleichgewichtslagen oscilliren, sondern sich in gerader Linie mit constanter Geschwindigkeit fortbewegen, bis sie gegen andere Gasmolecüle oder gegen eine für sie undurchdringliche Wand stossen. Diese Ansicht theile ich vollkommen, und glaube ebenfalls, dass durch diese Bewegung die Expansivkraft des Gases entsteht. Dagegen halte ich diese Bewegung nicht für die einzig vorhandene.

sique mécanique, publiés par Pierre Prevost, Genève et Paris 1818), welches zwei Abhandlungen enthält, eine von G. L. Le Sage, welche Prevost nach dessen Tode herausgegeben hat, und eine von Prevost selbst, in welcher die Ansichten von Le Sage weiter entwickelt sind. In diesen Abhandlungen findet sich ebenfalls die Idee ausgesprochen und behandelt, dass die Molecüle der Gase sich in fortschreitenden Bewegungen befinden, und wenn auch in Bezug auf die Entstehung und Erhaltung dieser Bewegungen manches darin vorkommt, was von meinen Ansichten sehr abweicht, so ist doch die Art, wie die Expansivkraft des Gases daraus erklärt wird, im Wesentlichen dieselbe.

Le Sage führt wiederum eine Reihe von Autoren an, welche schon vor ihm ähnliche Ideen gehabt haben, indem er auf S. 126 wörtlich sagt: „On trouve des vestiges de cette opinion sur la nature de l'air, et même de „quelques autres fluides, dans divers auteurs qui m'ont précédé: Lucrèce, „livre II, vers 111 — 140. Gassendi, dans la première section de sa Phy- „sique, au milieu du 8^e chapitre du 4^e livre, et au commencement du 4^e cha- „pitre du 6^e livre. Boyle dans ses Nouvelles Expériences physico-méca- „niques sur la force élastique de l'air et sur ses effets, ainsi que dans son „Traité sur la fluidité et la dureté. Parent, dans l'Histoire de l'Académie „des Sciences de Paris, pour 1708, à la suite des Variations observées dans „la règle de Mariotte sur la dilatation de l'air. Phoronomie de Herman, „livre II, chap. 6. Dan. Bernoulli, dans la 10^e section de son Hydro- „dynamique. Enfin Dan. et Jean Bernoulli, dans une des pièces qui „ont eu part au prix de l'Acad. des Sc. de Paris, en 1746.“

Ich brauche wohl kaum zu bemerken, dass ich, als ich meine Abhandlung schrieb, von diesen früher vorhandenen Erklärungsversuchen des gasförmigen Zustandes nichts gewusst habe; ich würde es sonst gewiss nicht unterlassen haben, sie neben denjenigen von Krönig und Joule ebenfalls zu erwähnen. Bei der grossen Anzahl von Autoren, die nun schon in dieser Beziehung citirt sind, und denen sich vielleicht noch andere anreihen lassen werden, die sich aber, wie ich vermuthe, obwohl ich die älteren nicht nachgelesen habe, zum Theil nur ziemlich unbestimmt geäußert haben mögen, würde es wohl schwer sein, denjenigen mit Sicherheit anzugeben, dem die erste Aufstellung der Hypothese zuzuschreiben ist, und es wird sich wohl nur feststellen lassen, wieviel die einzelnen Autoren dazu beigetragen haben, die unbestimmte Idee zu einer annehmbaren physikalischen Theorie zu entwickeln.“ 1866.]

Zunächst liegt es nahe, neben der fortschreitenden Bewegung auch eine rotirende Bewegung der Molecüle anzunehmen, da bei jedem Stosse zweier Körper gegen einander, wenn er nicht zufällig central und gerade ist, ausser der fortschreitenden Bewegung auch eine rotirende entsteht.

Ferner glaube ich, dass innerhalb der einzelnen in fortschreitender Bewegung begriffenen Massen auch eine Vibration stattfindet. Solche Vibrationen sind in verschiedener Weise denkbar. Selbst wenn man sich auf die Betrachtung der Massenatome ¹⁾ allein beschränkt, und diese als absolut starr ansieht, so bleibt es doch noch möglich, dass ein Molecül, welches aus mehreren Atomen besteht, nicht ebenfalls eine absolut starre Masse bildet, sondern dass in ihm die einzelnen Atome innerhalb gewisser Grenzen beweglich sind, und daher gegen einander schwingen können.

Zugleich will ich noch bemerken, dass dadurch, dass man den Massenatomen selbst eine Bewegung zuschreibt, nicht ausgeschlossen ist, dass jedes Massenatom noch mit einer Quantität eines feineren Stoffes begabt, und dieser, ohne sich von dem Atom zu trennen, doch in seiner Nähe beweglich sein könne.

Durch eine am Schlusse dieser Abhandlung mitgetheilte mathematische Betrachtung lässt sich nachweisen, dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung zu gering ist, um allein die ganze in dem Gase vorhandene Wärme darzustellen, so dass man schon dadurch, ohne auf die sonstigen Wahrscheinlichkeitsgründe einzugehen, genöthigt ist, noch eine oder mehrere andere Bewegungen anzunehmen. Der Ueberschuss der gesammten lebendigen Kraft über diejenige der fortschreitenden Bewegung allein ist nach dieser Rechnung besonders bedeutend bei den Gasen von complicirter chemischer Zusammensetzung, bei denen eine grosse Anzahl von Atomen zu einem Molecül gehört.

3. Die fortschreitende Bewegung der ganzen Molecüle und die verschiedenen Bewegungen, welche die einzelnen Bestandtheile der Molecüle noch ausserdem haben, und welche ich kurz die *Bewegungen der Bestandtheile* nennen will, werden bei einem bestimmten Gase immer in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen.

¹⁾ [Statt *Massenatome* würde hier und im folgenden Absatze der Ausdruck *ponderable Atome* bezeichnender sein. 1866.]

Denkt man sich eine Anzahl von Molecülen, deren Bestandtheile in lebhafter Bewegung sind, die aber keine fortschreitende Bewegung haben, so wird diese von selbst entstehen, indem zwei sich berührende Molecüle durch die Bewegung der Bestandtheile von einander gestossen werden, wobei natürlich die Bewegung der Bestandtheile einen entsprechenden Verlust an lebendiger Kraft erleiden muss. Umgekehrt, wenn eine Anzahl in fortschreitender Bewegung begriffener Molecüle in ihren Bestandtheilen keine Bewegung hätte, so würde diese bald durch die Stösse der Molecüle gegen einander und gegen die festen Wände erzeugt werden. Erst wenn alle Bewegungen, welche überhaupt entstehen können, ein gewisses von der Beschaffenheit der Molecüle abhängiges Verhältniss zu einander haben, werden sie sich gegenseitig nicht weiter vermehren oder vermindern ¹⁾).

Wenn zwei Molecüle, deren Bestandtheile in Bewegung sind, gegen einander stossen, so werden sie nicht nach den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen, wie zwei elastische Kugeln, von einander abprallen, sondern die Geschwindigkeiten und Richtungen, in welchen sie auseinander fliegen, werden ausser von der Bewegung, welche die ganzen Molecüle vor dem Stosse hatten, noch von der augenblicklich stattfindenden Bewegung derjenigen Bestandtheile, welche sich beim Stosse am nächsten kommen, abhängen. Wenn aber die verschiedenen Bewegungen sich einmal so ausgeglichen haben, dass die fortschreitende Bewegung durch die Bewegungen der Bestandtheile durchschnittlich nicht vermehrt oder vermindert wird, so kann man bei der Untersuchung der Gesamtwirkung einer grossen Anzahl von Molecülen die bei den einzelnen Stössen vorkommenden Unregelmässigkeiten vernachlässigen, und annehmen, dass die Molecüle in Bezug auf die fortschreitende Bewegung den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen folgen.

4. Die Erklärung der Expansivkraft des Gases und ihrer Abhängigkeit von Volumen und Temperatur, wie sie Krönig gegeben hat, erleidet durch das Hinzukommen der anderen Bewe-

¹⁾ [Es ist hiermit nicht gemeint, dass bei jedem einzelnen Molecüle dieses bestimmte Verhältniss zwischen den verschiedenen Bewegungen eintrete und bei den weiteren Stössen unverändert fortbestehe, sondern es handelt sich hier nur um die auf sehr viele Molecüle bezüglichen Mittelwerthe und zwar um die Mittelwerthe der lebendigen Kräfte der Bewegungen. 1866.]

ungen keine wesentliche Änderung. Der Druck des Gases gegen eine feste Wand hat seinen Grund darin, dass die Molecüle fortwährend in grosser Zahl gegen die Wand fliegen und von ihr abprallen. Die Kraft, welche dadurch entstehen muss, ist erstens bei gleicher Bewegungsgeschwindigkeit dem Volumen der gegebenen Gasmenge umgekehrt proportional, und zweitens bei gleichem Volumen der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung proportional, ohne dass die anderen Bewegungen dabei un mittelbar in Betracht kommen.

Andererseits weiss man nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze, dass der Druck eines vollkommenen Gases bei constantem Volumen in gleichem Verhältnisse mit der von $- 273^{\circ}$ C. an gerechneten Temperatur, welche wir die absolute Temperatur nennen, wächst, und es folgt also aus dem eben Gesagten, dass die absolute Temperatur der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle proportional ist. Da nun ferner, wie oben erwähnt, bei einem bestimmten Gase die verschiedenen Bewegungen in einem constanten Verhältniss zu einander stehen, so bildet die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung einen aliquoten Theil der ganzen lebendigen Kraft, und die absolute Temperatur ist also auch der ganzen im Gase vorhandenen lebendigen Kraft proportional.

Diese Betrachtungen, nebst einigen anderen damit zusammenhängenden, welche weiter unten folgen, waren es, welche mich veranlassten, in meiner Abhandlung „über die bewegende Kraft der Wärme“ die mit den damals bekannten Versuchen im Widerspruche stehende Ansicht auszusprechen¹⁾, dass die spezifische Wärme der Gase unveränderlich sei. Die Wärmemenge, welche man einem Gase bei constantem Volumen mittheilen muss, um seine Temperatur zu erhöhen, ist, da in diesem Falle keine Arbeit gethan wird, wozu Wärme verbraucht werden könnte, als die Zunahme der im Gase vorhandenen lebendigen Kraft zu betrachten. Die spezifische Wärme *bei constantem Volumen* ist daher bei einem vollkommenen Gase die Grösse, welche Rankine die *wahre spezifische Wärme* nennt²⁾. Wenn nun gesagt wird, die wahre

¹⁾ [Theil I. dieser Sammlung S. 43.]

²⁾ [In einer Anmerkung zu Abhandlung VI, Theil I, S. 258, habe ich vorgeschlagen, statt des Ausdruckes „wahre spezifische Wärme“ den Ausdruck „wahre Wärmecapacität“ zu gebrauchen. 1866.]

[Wärmecapacität] der Gase ist unveränderlich, so heisst das weiter nichts, als: *die ganze im Gase vorhandene lebendige Kraft steht zu der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung, welche uns als Maass der Temperatur dient, in einem unveränderlichen Verhältnisse.* Was die specifische Wärme bei constantem Drucke anbetrifft, so habe ich in der vorher erwähnten Abhandlung mit Hülfe einer aus denselben Betrachtungen hervorgegangenen Annahme nachgewiesen, dass sie von der wahren [Wärmecapacität] nur um eine constante Grösse verschieden ist.

5. Das bisher Gesagte gilt nur von den permanenten Gasen, und auch von diesen nur angenähert. Der Grund der vorkommenden kleinen Abweichungen lässt sich, wenigstens im Allgemeinen, ohne Schwierigkeit einsehen.

Damit das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz und die mit ihm in Verbindung stehenden Gesetze streng gültig seien, muss das Gas in Bezug auf seinen Molecularzustand folgenden Bedingungen genügen.

1) Der Raum, welchen die Molecüle des Gases wirklich ausfüllen, muss gegen den ganzen Raum, welchen das Gas einnimmt, verschwindend klein sein.

2) Die Zeit eines Stosses, d. h. die Zeit, welche ein Molecül, indem es gegen ein anderes Molecül oder eine feste Wand stösst, bedarf, um seine Bewegung in der Weise zu ändern, wie es durch den Stoss geschieht, muss gegen die Zeit, welche zwischen zwei Stössen vergeht, verschwindend klein sein.

3) Der Einfluss der Molecularkräfte muss verschwindend klein sein. Hierin liegt zweierlei. Zunächst wird gefordert, dass die Kraft, mit welcher die sämtlichen Molecüle sich in ihren mittleren Entfernungen noch gegenseitig anziehen, gegen die aus der Bewegung entstehende Expansivkraft verschwindet. Nun befinden sich aber die Molecüle nicht immer in ihren mittleren Entfernungen von einander, sondern bei der Bewegung kommt oft ein Molecül in unmittelbare Nähe eines anderen oder einer ebenfalls aus wirksamen Molecülen bestehenden festen Wand, und in solchen Momenten treten natürlich die Molecularkräfte in Thätigkeit. Die zweite Forderung besteht daher darin, dass die Theile des von einem Molecüle beschriebenen Weges, auf welchen diese Kräfte von Einfluss sind, indem sie die Bewegung des Molecüls in Richtung oder Geschwindigkeit merklich ändern, gegen

die Theile des Weges, auf welchen die Kräfte als unwirksam betrachtet werden können, verschwinden.

Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so treten nach verschiedenen Richtungen hin Abweichungen von den einfachen Gesetzen der Gase ein, welche um so bedeutender werden, je weniger der Molecularzustand des Gases diesen Bedingungen entspricht.

Als ich die berühmten Untersuchungen von Regnault über die Abweichungen der Gase von dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze kennen lernte, versuchte ich mit Hülfe der eben angedeuteten Principien aus der Art der Abweichungen, welche Regnault bei den einzelnen Gasen gefunden hat, einige Schlüsse über den Molecularzustand derselben zu ziehen. Die Auseinandersetzung dieses Verfahrens würde aber zu weitläufig werden, und die Resultate sind auch wegen mancher Schwierigkeiten, auf die man bei der wirklichen Ausführung der Rechnung stösst, zu unzuverlässig, um hier darauf einzugehen.

Ich werde daher auch im Folgenden, wie bisher, wenn von einem Gase die Rede ist, immer ein solches darunter verstehen, welches die vorigen Bedingungen *vollkommen* erfüllt, und welches Regnault, da alle wirklich vorhandenen Gase nur eine Annäherung an diesen Zustand zeigen, ein *ideelles* Gas nennt.

6. Nach diesen Betrachtungen über den *gasförmigen* Zustand bietet sich von selbst die Frage dar, wie sich der *feste* und *flüssige* Zustand vom gasförmigen unterscheiden. Obwohl eine in allen Einzelheiten genügende Definition dieser Zustände eine viel vollständigere Kenntniss des Zustandes der einzelnen Molecüle erfordern würde, als wir bis jetzt besitzen, so glaube ich doch, dass sich einige Hauptunterschiede mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit angeben lassen.

Eine Bewegung der Molecüle findet in allen drei Zuständen statt.

Im *festen* Zustande ist die Bewegung der Art, dass sich die Molecüle um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, ohne diese, so lange nicht fremde Kräfte auf sie einwirken, ganz zu verlassen. Die Bewegung lässt sich also bei festen Körpern als eine *vibrir*ende bezeichnen. Indess kann sie doch noch von sehr *complirter* Art sein. Erstens können die Bestandtheile eines Molecüls unter sich, und zweitens die ganzen Molecüle als solche *vibriren*,

und die letzteren Vibrationen können wieder in Hin- und Herbewegungen des Schwerpunktes und in Drehungsschwingungen um den Schwerpunkt bestehen. In solchen Fällen, wo äussere Kräfte auf den Körper wirken, z. B. bei Erschütterungen, können die Molecüle auch bleibend in andere Lagen kommen.

Im *flüssigen* Zustande haben die Molecüle keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Sie können sich um ihren Schwerpunkt ganz herumdrehen, und auch der Schwerpunkt kann sich ganz aus seiner Lage fortbewegen. Die auseinander treibende Wirkung der Bewegung ist aber im Verhältniss zu der gegenseitigen Anziehung der Molecüle nicht stark genug, um die Molecüle ganz von einander zu trennen. Es haftet zwar nicht mehr ein Molecül an bestimmten Nachbarmolecülen, aber es verlässt diese doch nicht von selbst, sondern nur unter Mitwirkung der Kräfte, welche es von anderen Molecülen erleidet, zu denen es dann in dieselbe Lage kommt, wie zu seinen bisherigen Nachbarmolecülen. Es findet also in der Flüssigkeit eine schwingende, wälzende und fortschreitende Bewegung der Molecüle statt, aber so, dass die Molecüle dadurch nicht auseinander getrieben werden, sondern sich auch ohne äusseren Druck innerhalb eines gewissen Volumens halten.

Im *gasförmigen* Zustande endlich sind die Molecüle durch die Bewegung ganz aus den Sphären ihrer gegenseitigen Anziehung herausgekommen, und fliegen nun nach den gewöhnlichen Bewegungsgesetzen geradlinig fort. Wenn zwei solcher Molecüle in ihrer Bewegung zusammenstossen, so fliegen sie im Allgemeinen mit derselben Heftigkeit wieder auseinander, mit der sie zusammengefliegen sind, was um so leichter geschehen kann, als ein Molecül von einem einzelnen anderen Molecüle mit viel geringerer Kraft angezogen wird, als von der ganzen Menge von Molecülen, welche es im flüssigen oder festen Zustand in seiner Nähe hat.

7. Von besonderem Interesse schien mir nun der Vorgang der *Verdampfung* zu sein, und ich habe mir in folgender Weise von demselben Rechenschaft zu geben gesucht ¹⁾.

¹⁾ [Die hier folgende Erklärung der Verdampfung ist, so viel ich weiss, vor mir von Niemand gegeben, indem Joule und Krönig von der Verdampfung nicht sprechen, und ich auch bei den Autoren, von welchen ich

Es ist im Vorigen gesagt, dass in Flüssigkeiten ein Molecül bei seiner Bewegung in der Anziehungssphäre seiner Nachbarmolecüle bleibt, oder diese nur verlässt, um dafür zu anderen Nachbarmolecülen in eine entsprechende Lage zu kommen. Dieses gilt aber nur von dem Mittelwerthe der Bewegungen, und es ist, da die Bewegungen ganz unregelmässig sind, anzunehmen, dass die Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle von dem Mittelwerthe nach beiden Seiten innerhalb weiter Grenzen abweichen.

Betrachten wir nun zunächst die Oberfläche einer Flüssigkeit, so nehme ich an, dass in der Mannigfaltigkeit der Bewegungen hin und wieder der Fall eintritt, dass ein Molecül durch ein günstiges Zusammentreffen der fortschreitenden, schwingenden und drehenden Bewegung mit solcher Heftigkeit von seinen Nachbarmolecülen fortgeschleudert wird, dass es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben diese Geschwindigkeit ganz verloren hat, schon aus ihrer Wirkungssphäre heraus ist, und dann in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raume weiter fliegt.

Denken wir uns diesen Raum begrenzt und anfänglich leer, so wird er sich mit den fortgeschleuderten Molecülen allmählig mehr und mehr füllen. Diese Molecüle verhalten sich nun in dem Raume ganz wie ein Gas, und stossen daher in ihrer Bewegung gegen die Wände. Eine dieser Wände wird aber von der Flüssigkeit selbst gebildet, und diese wird, wenn ein Molecül gegen sie stösst, dasselbe im Allgemeinen nicht wieder zurücktreiben, sondern durch die Anziehung, welche die übrigen Molecüle bei der Annäherung sogleich wieder ausüben, festhalten und in sich aufnehmen. Der Gleichgewichtszustand wird also eintreten, wenn so viel Molecüle in dem oberen Raume verbreitet sind, dass durchschnittlich während einer Zeiteinheit eben so viele Molecüle gegen die Flüssigkeitsoberfläche stossen, und von dieser festgehalten werden, als andere Molecüle von ihr ausgesandt werden. Der eintretende Gleichgewichtszustand ist demnach nicht ein Ruhezustand, in welchem die Verdampfung aufgehört hat, sondern ein Zustand, in welchem fortwährend Verdampfung und

nachträglich erfahren habe, dass sie über den gasförmigen Zustand schon früher ähnliche Ideen ausgesprochen hatten, wie Joule, Krönig und ich, über den Verdampfungsprocess keine derartigen Aussprüche gefunden habe. 1866.]

Niederschlag stattfinden, die beide gleich stark sind, und sich daher compensiren.

Die Dichtigkeit des Dampfes, welche zu dieser Compensation nöthig ist, hängt davon ab, wie viel Molecüle während der Zeiteinheit von der Flüssigkeitsoberfläche ausgesandt werden, und diese Anzahl wiederum ist offenbar von der Lebhaftigkeit der Bewegung innerhalb der Flüssigkeit, d. h. von ihrer Temperatur abhängig. Aus diesen Betrachtungen das Gesetz abzuleiten, nach welchem der Dampfdruck mit der Temperatur wachsen muss, ist mir bis jetzt nicht gelungen.

Was vorher von dem Verhalten der Flüssigkeitsoberfläche gegen den darüber befindlichen Dampf gesagt ist, gilt in ähnlicher Weise auch von den übrigen Wänden, welche den mit Dampf gefüllten Raum umgrenzen. Es schlägt sich zuerst etwas Dampf an ihnen nieder, dieser ist dann selbst wieder der Verdampfung unterworfen, und es muss auch hier zuletzt der Zustand eintreten, in welchem Verdampfung und Niederschlag einander gleich sind. Die Menge des auf der Oberfläche condensirten Dampfes, welche dazu nöthig ist, hängt ab von der Dichtigkeit des Dampfes in dem umschlossenen Raume, von der Temperatur des Dampfes und der Wand, und von der Kraft, mit welcher die Dampfmoecüle von der Wand angezogen werden. Das Maximum, welches in dieser Beziehung eintreten kann, besteht darin, dass die Wand ganz von der niedergeschlagenen Flüssigkeit benetzt wird, und nachdem dieses geschehen ist, verhält sich die Wand gerade so, wie eine Oberfläche der gleichen Flüssigkeit.

8. Hieraus erklärt sich nun sogleich, weshalb eine andere über der Flüssigkeit befindliche Gasart die Verdampfung der Flüssigkeit nicht verhindern kann.

Der Druck des Gases auf die Flüssigkeit besteht nur darin, dass bald hier bald dort einzelne Gasmolecüle gegen die Flüssigkeitsoberfläche stossen. Uebrigens aber ist der Raum über der Flüssigkeit, da die Gasmolecüle selbst nur einen sehr kleinen Theil desselben wirklich ausfüllen, als leer und für die Molecüle der Flüssigkeit frei durchdringlich zu betrachten. Im Allgemeinen werden diese erst in verhältnissmässig weiten Entfernungen von der Oberfläche gegen Gasmolecüle stossen, und sich dann zu ihnen verhalten, wie die Molecüle irgend eines anderen beigemischten Gases. Man muss also schliessen, dass die Flüssigkeit

auch in den mit Gas erfüllten Raum ihre Molecüle aussendet, und dass die Menge des dadurch dem Gase beigemischten Dampfes auch in diesem Falle so lange wächst, bis durchschnittlich eben so viele Dampfmolecüle gegen die Oberfläche stossen und von ihr aufgenommen werden, als sie selbst aussendet, und die dazu für die Raumeinheit erforderliche Anzahl von Dampfmolecülen ist dieselbe, mag der Raum ausserdem noch ein Gas enthalten oder nicht.

Einen anderen Einfluss übt aber der Druck des Gases auf das Innere der Flüssigkeit aus. Auch hier, oder an den Stellen, wo die Flüssigkeitsmasse von einer Gefässwand begrenzt wird, kann es vorkommen, dass die Molecüle sich mit solcher Kraft von einander werfen, dass für den Augenblick der Zusammenhang der Masse gelöst wird. Der dadurch entstehende kleine leere Raum ist aber von allen Seiten von Massen umgeben, welche den bewegten Molecülen keinen Durchgang verstaten, und er wird sich daher nur dann zu einer Dampfblase vergrössern und als solche erhalten können, wenn fortwährend von den inneren Flüssigkeitswänden so viel Molecüle fortgeschleudert werden, dass der dadurch entstehende innere Dampfdruck dem Drucke, welcher von aussen wirkt, und die entstandene Blase wieder zusammenzudrücken sucht, das Gleichgewicht halten kann. Die Expansivkraft des eingeschlossenen Dampfes muss demnach um so grösser sein, je grösser der Druck ist, unter dem die Flüssigkeit steht, und es erklärt sich daraus die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Drucke.

Wenn das über der Flüssigkeit befindliche Gas selbst condensirbar ist, und eine Flüssigkeit bildet, welche sich mit der gegebenen Flüssigkeit mischt, so werden natürlich dadurch, dass das Bestreben beider Stoffe, sich zu mischen, als eine neue Kraft hinzutritt, die Verhältnisse complicirter. Auf diese Erscheinungen will ich aber hier nicht eingehen.

Aehnlich wie bei flüssigen lässt sich auch bei festen Körpern die Möglichkeit einer Verdampfung einsehen; indessen folgt daraus nicht umgekehrt, dass an der Oberfläche aller Körper eine Verdampfung stattfinden *müsse*. Es ist wohl denkbar, dass die Molecüle eines Körpers so fest unter einander zusammenhängen, dass, so lange die Temperatur des Körpers eine gewisse Grenze nicht überschreitet, selbst die günstigste Combination der ver-

schiedenen Molecularbewegungen nicht fähig ist, den Zusammenhang zu lösen.

9. Die Erklärung der *Wärmeerzeugung* und des *Wärmeverbrauchs* bei Aenderungen des Aggregatzustandes und des Volumens der Körper ergibt sich nach den vorigen Auseinandersetzungen von selbst aus der Betrachtung der von den wirksamen Kräften gethanen positiven oder negativen Arbeit.

Wir betrachten zunächst die *innere Arbeit*.

Wenn die Molecüle eines Körpers ihre Lage zu einander ändern, so kann dieses entweder in dem Sinne geschehen, in welchem die den Molecülen innewohnenden Kräfte sie zu bewegen suchen, oder im entgegengesetzten Sinne. Im ersteren Falle wird den Molecülen während des Ueberganges aus der einen Lage in die andere von den Kräften eine gewisse Geschwindigkeit mitgetheilt, deren lebendige Kraft sich sogleich in Wärme verwandelt; im letzteren Falle ist es, sofern wir von fremden aussergewöhnlichen Kräften für jetzt absehen, die Wärme, durch welche die Molecüle sich in Richtungen bewegen, die den inneren Kräften entgegengesetzt sind, und die Verzögerung, welche die Molecüle dabei durch die entgegenwirkenden Kräfte erleiden, kommt als Verminderung der Wärmebewegung zum Vorschein.

Beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand entfernen sich die Molecüle zwar nicht aus den Sphären ihrer gegenseitigen Einwirkung, aber sie gehen der obigen Annahme nach aus einer bestimmten, den Molecularkräften angemessenen Lage in andere unregelmässige Lagen über, wobei die Kräfte, welche sie in jener Lage zu erhalten suchen, überwunden werden müssen.

Bei der Verdampfung findet die vollständige Trennung einzelner Molecüle von der übrigen Masse statt, was offenbar wiederum die Ueberwindung entgegenwirkender Kräfte nöthig macht.

In Bezug auf die gasförmigen Körper ist es nach dem, was oben über die Erfordernisse des vollkommen gasförmigen Zustandes gesagt ist, wohl ersichtlich, dass, wenn ein Gas diesen Zustand einmal erreicht hat, dann bei noch weiterer Ausdehnung keine Molecularanziehungen mehr zu überwinden sind, und dass somit bei den Volumenänderungen eines ideellen Gases keine innere Arbeit gethan wird.

Neben der inneren Arbeit ist ferner die *äussere Arbeit*

und die ihr entsprechende Aenderung der Wärmemenge zu betrachten.

Was zunächst die Wärmeänderungen eines permanenten Gases betrifft, welches zusammengedrückt wird, oder sich unter Ueberwindung eines Gegendruckes ausdehnt, so hat schon Krönig am Schlusse seiner Abhandlung angeführt, dass, wenn eine der Wände, gegen welche die Gasmolecüle stossen, selbst in Bewegung ist, dann von dieser die Molecüle nicht mit denselben Geschwindigkeiten zurückgeworfen werden, mit denen sie herankamen. Wenn die Wand den Molecülen entgegenkommt, so ist die Geschwindigkeit der Molecüle beim Verlassen der Wand im Allgemeinen grösser als vorher, und wenn die Wand zurückweicht, kleiner. Es lässt sich durch specielle mathematische Betrachtungen ohne Schwierigkeiten nachweisen, dass die dadurch entstehende Vermehrung oder Verminderung der lebendigen Kraft gerade der von der Expansivkraft des Gases gethanen äusseren Arbeit entsprechen muss; indessen ist es nicht einmal nothwendig, diesen Satz besonders zu beweisen, da er eine unmittelbare Folge des allgemeinen Gesetzes von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit ist.

Wenn die Wand sich so langsam bewegt, dass der Druck des Gases gegen die bewegte Wand ebenso gross ist, wie gegen eine ruhende Wand, so kommt bei der Bestimmung der Arbeit die Geschwindigkeit der Wand nicht in Betracht, sondern nur der im Ganzen von ihr zurückgelegte Weg. Ist dagegen die Geschwindigkeit der Wand so gross, dass dadurch eine merkliche Verdichtung oder Verdünnung des Gases in der Nähe der Wand eintritt, so muss man immer den während der Bewegung von dem Gase wirklich ausgeübten Druck in Rechnung bringen.

Wenn zwischen zwei Gefässen, welche mit Gas von verschiedener Dichtigkeit gefüllt sind, oder von denen das eine anfangs leer ist, ein Ueberströmen stattfindet, so wird dabei im Ganzen genommen keine Arbeit gethan, und es kann daher auch keine Aenderung der im Ganzen vorhandenen Wärmemenge eintreten. Damit ist aber nicht gesagt, dass nicht in jedem der beiden Gefässe für sich eine Aenderung der Wärmemenge stattfinden könne, denn eine Gasmasse, deren Molecüle Bewegungen haben, unter denen eine bestimmte Richtung vorwaltet, verhält sich zu angrenzenden Gasmassen ähnlich wie eine bewegte Wand, und wenn die bewegte Gasmasse gegen ruhende Wände stösst, so kommt

dabei ebenso viel, wie die der ganzen Masse gemeinsame fortschreitende Bewegung an lebendiger Kraft verliert, als Wärmebewegung zum Vorschein.

Ebenso wie bei den Volumenänderungen gasförmiger Körper, muss man auch in anderen Fällen die äussere Arbeit in Betracht ziehen, z. B. die Arbeit, welche bei der Verdampfung einer Flüssigkeit darauf verwandt wird, dass der Dampf sich bei seiner Entstehung durch Zurückdrängen des äusseren Widerstandes Raum schaffen muss. Bei festen und flüssigen Körpern, welche nur geringe Volumenänderungen erleiden, ist meistens auch die äussere Arbeit gering, indessen kommen auch hier Fälle vor, in welchen ihr Einfluss erheblich wird.

11. Endlich muss ich noch eine Erscheinung erwähnen, deren Erklärung mir von grosser Wichtigkeit zu sein scheint, nämlich die, *dass, wenn zwei Gase sich unter einander, oder ein Gas sich mit einem anderen Körper verbindet, und die Verbindung ebenfalls gasförmig ist, dann das Volumen des zusammengesetzten Gases zu den Volumen der einzelnen Bestandtheile, soweit diese gasförmig sind, in einem einfachen Verhältnisse steht.*

Es ist schon von Krönig nachgewiesen, dass der Druck, welchen ein Gas auf die Flächeneinheit seiner Umhüllung ausübt, proportional sein muss der Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle, und der lebendigen Kraft, welche die einzelnen Molecüle durch diejenige Bewegung haben, welche Krönig allein betrachtet hat, nämlich die fortschreitende Bewegung.

Wendet man dieses auf die einfachen Gase an, und macht die aus anderen Gründen sehr wahrscheinliche Annahme, dass sie, wenn Druck und Temperatur dieselben sind, in gleichen Volumen gleich viel Atome enthalten, so folgt, dass die Atome verschiedener Gase in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben müssen.

Wir wollen nun sehen, in welcher Weise dieser Satz gültig bleibt, wenn man ihn auf die Molecüle zusammengesetzter Gase anwendet.

12. Vergleichen wir zunächst die zusammengesetzten Gase unter einander, z. B. zwei Gase, deren Zusammensetzung nach den Volumenverhältnissen 1 : 1 und 1 : 2 stattgefunden hat, wie Stickstoffoxyd und Stickstoffoxydul.

Bekanntlich nehmen von diesen beiden Gasen solche Mengen, welche gleich viel Sauerstoff enthalten, gleichen Raum ein. Es befinden sich also auch bei diesen Gasen, obwohl die Molecüle des einen aus je zwei und die des anderen aus je drei Atomen bestehen, in gleichen Räumen gleich viel Molecüle, und daraus muss man weiter schliessen, dass auch diese verschiedenartig zusammengesetzten Molecüle in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben.

Zu demselben Schlusse kommt man bei den meisten anderen zusammengesetzten Gasen, und in den Fällen, welche sich dieser Regel nicht fügen, scheint es mir nicht unmöglich, die Abweichungen darauf zurückzuführen, dass entweder das betreffende Gas bei der Bestimmung seines Volumens noch nicht weit genug von seinem Condensationspuncte entfernt war, oder dass die bisher gebräuchliche chemische Formel die Art, wie die Atome zu Molecülen verbunden sind, nicht richtig darstellt.

Vergleicht man dagegen die zusammengesetzten Gase mit den einfachen, so zeigt sich eine unzweifelhafte Abweichung von der vorigen Regel, indem auf ein Atom des einfachen Gases nicht derselbe Raum kommt, wie auf ein Molecül des zusammengesetzten Gases. Wenn sich zwei einfache Gase nach gleichen Volumen verbinden, so findet dabei bekanntlich keine Volumenverminderung statt, während nach jener Regel das Volumen sich im Verhältniss von 2 : 1 vermindern müsste. Wenn sich ein Volumen eines Gases mit zwei oder drei Volumen eines anderen verbindet, so nimmt die Verbindung zwei Volumen ein, während sie nach jener Regel nur ein Volumen einnehmen dürfte; u. s. f.

13. Indem ich nach einem Erklärungsgrunde für diese merkwürdige Erscheinung, und überhaupt nach einem gemeinsamen Gesetze für die Volumenverhältnisse der Gase suchte, bin ich endlich bei folgender Ansicht als der wahrscheinlichsten stehen geblieben, welche ich dem wissenschaftlichen Publicum wenigstens als eine Hypothese, die der weiteren Prüfung werth ist, glaube vorlegen zu dürfen.

Ich nehme an, dass die Kraft, welche die Entstehung chemischer Verbindungen verursacht, und welche wahrscheinlich in einer Art von Polarität der Atome besteht, auch schon in den

einfachen Stoffen wirksam ist, und *dass auch in diesen mehrere Atome zu einem Molecüle verbunden sind.*

Der einfachste und daher wahrscheinlichste Fall einer solchen Verbindung würde der sein, dass zwei Atome ein Molecül bilden, und dieser Fall liefert die Erklärung jener Volumenverhältnisse, welche vorher als von der Regel abweichend angeführt wurden.

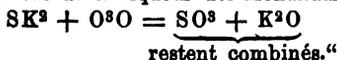
Es mögen z. B. gleiche Volumen Sauerstoff und Stickstoff gegeben sein. Bilden diese Gase eine Mischung, so ist darin eine gewisse Anzahl von Molecülen enthalten, welche entweder aus zwei Atomen Sauerstoff oder aus zwei Atomen Stickstoff bestehen. Denkt man sich nun, dass die Mischung in eine chemische Verbindung übergeht, so enthält diese eben so viele Molecüle, welche nur anders zusammengesetzt sind, indem jedes aus einem Atom Sauerstoff und einem Atom Stickstoff gebildet ist. Es ist also kein Grund zu einer Volumenänderung vorhanden. Sind dagegen ein Volumen Sauerstoff und zwei Volumen Stickstoff gegeben, so besteht in der Mischung jedes Molecül aus zwei Atomen und in der Verbindung jedes Molecül aus drei Atomen. Die Anzahl der Molecüle hat also durch das Eintreten der chemischen Verbindung im Verhältniss von 3 : 2 abgenommen, und in demselben Verhältniss musste sich daher auch das Volumen verringern ¹⁾.

¹⁾ [Zu einem in den Ann. de chim. et de phys. erschienenen Auszuge dieser Abhandlung und zu der in den Archives des sciences phys. et nat. erschienenen Uebersetzung derselben sind an dieser Stelle von den Herren Verdet und Marignac Anmerkungen hinzugefügt, worin erwähnt wird, dass auch Dumas, Laurent und Gerhardt schon die Ansicht ausgesprochen haben, dass die Molecüle der einfachen Gase aus mehreren Atomen bestehen. Es war mir natürlich sehr angenehm, auf diesen mir bis dahin unbekanntem Umstand aufmerksam gemacht zu werden, und die beiden oben genannten Herren sind dann auch so gütig gewesen, mir die Stellen, wo sich Aeusserungen der Art befinden, näher zu bezeichnen. Ich habe daraus ersehen, dass die bestimmtesten dahin gehenden Ansprüche sich bei Gerhardt (im vierten Bande seiner organischen Chemie) finden, welcher aus ganz anderen, rein chemischen Gründen zu der Ansicht gelangt ist, dass man freien Wasserstoff als Wasserstoffhydrür (H, H) und freies Chlor als Chlorchlorür (Cl, Cl) betrachten müsse (§§. 2451 und 2457 jenes Werkes). Ein solches Zusammentreffen der aus verschiedenen Betrachtungen hervorgegangenen Resultate ist um so erfreulicher, je schwieriger und dunkler der betreffende Gegenstand noch ist.

Ueber die Zusammensetzung der Sauerstoffmolecüle spricht sich Ger-

Es giebt bekanntlich einige einfache Stoffe, welche im gasförmigen Zustande nicht dasjenige Volumen einnehmen, welches man nach ihrem Atomgewichte und nach dem Volumen ihrer Verbindungen erwarten sollte, sondern ein anderes in den meisten Fällen kleineres, welches zu jenem in einem einfachen Verhältnisse steht. Eine speciellere Betrachtung dieser Stoffe würde hier um so weniger an ihrem Orte sein, als zwei derselben, Schwefel und Phosphor, auch in anderer Beziehung, durch die Mannichfaltigkeit der Zustände, welche sie annehmen können, ein so auffälliges Verhalten zeigen, dass man wohl von der Chemie noch besondere Aufschlüsse über diese Körper erwarten darf, welche dann zugleich mit den anderen Unregelmässigkeiten vielleicht auch diejenigen des Dampfvolomens erklären¹⁾. Indessen möchte ich

hardt weniger bestimmt aus. Die Stelle, welche am speciellsten darauf eingeht, befindet sich in §. 2452. Nachdem hier gesagt ist, der Process, wenn Schwefelkalium sich beim Rösten in schwefelsaures Kali verwandelt, sei als eine doppelte Zersetzung zwischen Sauerstoff und Schwefelkalium zu betrachten, heisst es weiter: „La molécule de l'oxygène libre étant composée de plusieurs atomes (de deux au moins), il se forme, par double décomposition de l'acide sulfurique anhydre et de l'oxyde de potassium; mais ces deux produits demeurent unis, et peuvent ultérieurement être séparés, comme dans le cas de la liqueur des Hollandais:



In dieser chemischen Gleichung soll offenbar die Formel O^3O das vorher erwähnte, aus mehreren Atomen bestehende Molecül des freien Sauerstoffes darstellen. An einer anderen Stelle (in §. 2457), wo der Sauerstoff nur ganz kurz neben anderen Stoffen erwähnt ist, kommt für den freien Sauerstoff die Formel OO vor, ohne dass für die Verschiedenheit dieser Formel von der kurz vorher aufgestellten ein Grund angeführt wird. Es scheint hiernach, als ob Gerhardts über die Constitution der Molecüle des freien Sauerstoffes zweifelhaft gewesen sei. Auch bei den anderen betreffenden Autoren finde ich über die Anzahl der Atome, welche in einem Sauerstoffmolecül enthalten sein sollen, keine bestimmten Angaben. In meiner Theorie dagegen ist für die Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffes bestimmt angenommen, dass sie aus je zwei Atomen bestehen, worauf ich um so mehr Gewicht legen muss, als diese Annahme den Ausgangspunct meiner weiter unten folgenden Erklärung des Ozon bildet. 1866.]

¹⁾ [Nach den einige Jahre später (im Jahre 1859) veröffentlichten Untersuchungen von Ste.-Claire Deville und Troost ist das Dampfvolomen des Schwefels bei sehr hohen Temperaturen ein anderes, als bei den Temperaturen, welche nicht weit vom Siedepuncte des Schwefels entfernt sind, und entspricht dem aus dem Atomgewicht abgeleiteten theoretischen Werthe. 1866.]

doch an einen Umstand erinnern, der möglicher Weise in einigen Fällen zur Erklärung beitragen kann, nämlich den, dass die obige Annahme, dass die Molecüle der einfachen Stoffe aus je *zwei* Atomen bestehen, zwar die einfachste, aber nicht die einzig mögliche ist.

Vergleicht man alle Fälle von einfachen und zusammengesetzten Gasen unter einander, so ist es nicht zu erwarten, dass man überall sogleich eine vollkommene Uebereinstimmung finde; aber ich glaube, dass man bei der Unsicherheit, welche über die innere Constitution mancher Körper, besonders solcher von complicirter chemischer Zusammensetzung, noch herrscht, kein zu grosses Gewicht auf einzelne Ausnahmefälle legen darf, und ich halte es für wahrscheinlich, dass mit Hülfe der über die Molecüle der einfachen Stoffe gemachten Hypothese sämtliche Volumenverhältnisse der Gase sich auf den Satz zurückführen lassen, *dass die einzelnen Molecüle aller Gase in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben.*

Mathematische Zusätze.

14. Es soll zuerst der Ausdruck abgeleitet werden, welcher angiebt, wie der Druck eines Gases gegen die Gefässwände von der Bewegung seiner Molecüle abhängt.

Da es auf die Gestalt des Gefässes nicht ankommt, so wollen wir die Gestalt so wählen, wie es für die Betrachtung am bequemsten ist. Wir nehmen an, das Gefäss sei sehr flach, indem zwei ebene parallele Wände sich so nahe gegenüberstehen, dass ihr Abstand gegen die übrigen Dimensionen des Gefässes verschwindend klein ist. Dann braucht man die Fälle, in welchen die Molecüle gegen eine der kleinen Seitenwände stossen, nicht besonders zu berücksichtigen, und kann annehmen, jedes Molecül bewege sich so lange geradlinig fort, bis es entweder gegen ein anderes Molecül, oder gegen eine der grossen parallelen Wände stösst. Uebrigens würde die Berücksichtigung der Seitenwände an dem Endresultate gar nichts ändern, und nur die Entwicklung weitläufiger machen.

Betrachten wir eine der beiden grossen Wände allein, so

erleidet diese während der Zeiteinheit eine gewisse Anzahl von Stössen, und zwar von Molecülen, deren Bewegungen alle möglichen Richtungen haben können, bei denen überhaupt noch eine Annäherung an die Fläche stattfindet. Es muss nun zunächst bestimmt werden, wie gross diese Anzahl von Stössen ist, und wie viel davon durchschnittlich auf jede Richtung kommen.

15. Wenn das Gas ein *ideelles* ist, was wir im Folgenden immer voraussetzen wollen, indem wir von den Unregelmässigkeiten, welche durch den unvollkommenen Gaszustand entstehen, absehen, so kann man bei der Bestimmung des Druckes, wie es schon Krönig gethan hat, statt die Bewegung ganz so zu betrachten, wie sie wirklich stattfindet, einige Vereinfachungen einführen.

Die Gesamtzahl der Stösse, welche die Wand erleidet, bleibt ungeändert, wenn man annimmt, dass sich die Molecüle unter einander in ihrer Bewegung nicht stören, sondern jedes Molecül so lange geradlinig fortfliegt, bis es eine Wand trifft.

Ferner ist es zwar in der Wirklichkeit nicht nöthig, dass ein Molecül, wie es nach den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen bei elastischen Kugeln an einer vollkommen festen Wand sein müsste, unter demselben Winkel und mit derselben Geschwindigkeit von der Wand zurückfliegt, welche es beim Heranfliegen hatte; nach den Regeln der Wahrscheinlichkeit kann man aber annehmen, dass es eben so viele Molecüle giebt, deren Zurückwerfungswinkel in ein gewisses Intervall, z. B. zwischen 60° und 61° , fällt, als solche, deren Einfallswinkel in dieses Intervall fällt, und auch an der Geschwindigkeit der Molecüle wird im Ganzen genommen durch die Wand nichts geändert. Es kann daher in dem Endresultate keinen Unterschied hervorbringen, wenn man annimmt, dass für jedes Molecül der Winkel und die Geschwindigkeit der Zurückwerfung gleich denen des Einfalls seien. Hiernach würde ein Molecül in denselben Richtungen, welche ein Lichtstrahl zwischen ebenen Spiegeln wählt, so oft zwischen den beiden grossen Wänden hin- und hergehen, bis es einmal eine Seitenwand träfe; von dieser zurückgeworfen würde es eine ähnliche Reihe von Hin- und Hergängen beginnen u. s. f.

Endlich findet in der Wirklichkeit gewiss die mannichfaltigste Verschiedenheit in den Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle statt. Bei der Betrachtung aber kann man allen Molecülen eine

gewisse mittlere Geschwindigkeit zuschreiben. Diese mittlere Geschwindigkeit muss, wie aus den folgenden Formeln ersichtlich ist, um einen gleichen Druck zu erhalten, so gewählt werden, dass die lebendige Kraft aller Molecüle bei der mittleren Geschwindigkeit dieselbe ist, wie bei den wirklich stattfindenden Geschwindigkeiten.

16. Nach diesen Voraussetzungen kann man leicht angeben, wie oft ein Molecül während der Zeiteinheit gegen die zur Betrachtung ausgewählte Wand stossen muss. Nämlich so oft, wie es bei der ihm eigenthümlichen Bewegungsrichtung während der Zeiteinheit von dieser Wand zur anderen und wieder zur ersten zurück fliegen kann. Bezeichnen wir mit h den Abstand der beiden Wände, und mit ϑ den Winkel, welchen die Bewegungsrichtung mit der Normale bildet (welcher Winkel nur von 0 bis 90° gerechnet wird), so ist $\frac{h}{\cos \vartheta}$ die Länge des Weges von der einen Wand zur anderen, und folglich, wenn u die Geschwindigkeit des Molecüls bedeutet, die Anzahl der Stösse gegen die Wand:

$$(1) \quad \frac{u \cdot \cos \vartheta}{2h}$$

Was die Bewegungsrichtung der einzelnen Molecüle anbelangt, so müssen wir annehmen, dass durchschnittlich jede Richtung gleich oft vorkommt. Daraus folgt, dass die Anzahl der Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der Normale Winkel bilden, welche zwischen den Werthen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegen, zur ganzen Anzahl der vorhandenen Molecüle in demselben Verhältnisse steht, wie der Flächeninhalt einer Kugelzone, deren Grenzkreise den Winkeln ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ entsprechen, zum Flächeninhalt der Halbkugel, also wie

$$2\pi \sin \vartheta d\vartheta : 2\pi.$$

Demnach ist, wenn die ganze Anzahl der vorhandenen Molecüle mit n bezeichnet wird, die Anzahl derer, welche dem Winkelintervall von ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ entsprechen:

$$n \sin \vartheta d\vartheta,$$

und die Anzahl der von ihnen herrührenden Stösse:

$$(2) \quad \frac{nu}{2h} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta.$$

17. Um die Stärke eines Stosses zu bestimmen, muss die ganze Geschwindigkeit in zwei Componenten zerlegt werden, die eine parallel der Wand, die andere senkrecht darauf. Die erstere wird durch den Stoss nicht geändert, und kommt also bei der Bestimmung der Stärke des Stosses nicht in Betracht, die letztere aber, welche ihrer Grösse nach durch $u \cos \vartheta$ dargestellt wird, wird durch den Stoss in die entgegengesetzte verwandelt. Die Wirkung der Wand auf das Molecül besteht also darin, dass sie ihm in der Richtung der Normale in dem einen Sinne die Geschwindigkeit $u \cos \vartheta$ entzieht, und im anderen Sinne dieselbe Geschwindigkeit mittheilt, oder, was dasselbe ist, dass sie ihm im letzteren Sinne die Geschwindigkeit $2 u \cos \vartheta$ mittheilt. Daraus ergibt sich als Grösse der Bewegung, welche dem Molecüle mitgetheilt wird, wenn wir die Masse des Molecüls mit m bezeichnen:

$$(3) \quad 2 m u \cos \vartheta.$$

Wenden wir dieses auf alle die Molecüle an, welche dem Winkelintervall von ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ entsprechen, so erhalten wir während der Zeiteinheit

$$\frac{n u}{2 h} \cos \vartheta \sin \vartheta d \vartheta$$

mal dieselbe Wirkung, und die diesen Molecülen während der Zeiteinheit mitgetheilte Bewegung ist somit:

$$(4) \quad \frac{n m u^2}{h} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d \vartheta.$$

Diesen Ausdruck braucht man nur noch von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ zu integriren, um die Bewegung zu erhalten, welche die Wand allen Molecülen, die während der Zeiteinheit gegen sie stossen, mittheilt, nämlich:

$$(5) \quad \frac{n m u^2}{3 h}.$$

Denken wir uns nun die Wand als frei beweglich, so muss, damit sie durch die Stösse der Molecüle nicht zurückgetrieben wird, von der anderen Seite eine Gegenkraft vorhanden sein, und zwar kann man sich wegen der grossen Anzahl der Stösse und der Schwäche jedes einzelnen die entgegenwirkende Kraft als eine stetige denken. Die Stärke dieser Kraft ist dadurch be-

stimmt, dass sie die durch den vorigen Ausdruck dargestellte Bewegung während der Zeiteinheit muss hervorbringen können. Da nun aber die Grösse der Bewegung, welche eine Kraft während der Zeiteinheit hervorbringen kann, das Maass der Kraft selbst ist, so stellt der vorige Ausdruck ohne Weiteres jene Kraft, und somit auch den vom Gase ausgeübten Druck, welchem sie das Gleichgewicht hält, dar.

Nennen wir den Flächeninhalt der Wand α , und den Druck auf die Flächeneinheit p , so ergibt sich:

$$p = \frac{nm u^2}{3 \alpha h}.$$

Das hierin vorkommende Product αh stellt den Rauminhalt des Gefässes oder das Volumen des Gases dar. Bezeichnen wir dieses mit v , so kommt:

$$(6) \quad p = \frac{nm u^2}{3 v}.$$

Zu derselben Formel gelangt man, wenn man, wie es Krönig gethan hat, zur Vereinfachung annimmt, ein Drittel der sämtlichen Molecüle bewege sich senkrecht zu der betrachteten Wand, und die beiden anderen Drittel nach zwei anderen, der Wand parallelen Richtungen. Indessen hielt ich es doch für zweckmässig, die Formel für den Druck ohne diese vereinfachende Annahme abzuleiten ¹⁾.

¹⁾ [In der im Texte mitgetheilten Entwicklung kommt zwar die Annahme, dass die Molecüle sich nur nach drei Richtungen bewegen, nicht vor, aber es sind einige andere die Anschauung erleichternde Voraussetzungen gemacht. Es ist nämlich dem Gefässe eine bestimmte Gestalt zugeschrieben und in Bezug auf die Bewegungen ist angenommen, dass die Molecüle, ohne sich gegenseitig zu stören, von einer Wand zur anderen fliegen. Um nun zu zeigen, dass das Resultat von diesen Voraussetzungen ganz unabhängig ist, wird es vielleicht zweckmässig sein, hier in einer Anmerkung die Sache auf noch allgemeinere Art zu behandeln.

Man denke sich zunächst im Inneren des mit dem Gase angefüllten Raumes durch zwei einander unendlich nahe liegende parallele Ebenen eine unendlich dünne Schicht abgegrenzt, deren Dicke mit dx bezeichnet werden möge. Betrachtet man von dieser Schicht ein Stück, welches der Flächeneinheit der Grenzebenen entspricht, so wird der Rauminhalt dieses Stückes ebenfalls durch dx dargestellt. Wird ferner die Anzahl der Molecüle in der Raumeinheit mit N bezeichnet, so ist die Anzahl der Molecüle, welche sich zu irgend einer Zeit in jenem Stücke der unendlich dünnen Schicht befinden, gleich $N dx$. Diese Molecüle haben alle möglichen Bewegungsrichtungen, so dass jede Richtung eben so wahrscheinlich ist,

Schreibt man die letzte Gleichung in der Form:

$$(6_a) \quad \frac{3}{2} \rho v = \frac{n m u^2}{2},$$

wie die übrigen. Demnach verhält sich die Anzahl derjenigen Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der auf den beiden Grenzebenen errichteten Normale Winkel bilden, die zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegen, zur ganzen Anzahl aller vorhandenen Molecüle, wie die dem Winkelintervalle von ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ entsprechende Kugelzone zur ganzen Kugeloberfläche, also wie $2\pi \sin \vartheta d\vartheta : 4\pi$. Jene Anzahl wird somit dargestellt durch:

$$\frac{2\pi \sin \vartheta d\vartheta}{4\pi} N dx = \frac{1}{2} N \sin \vartheta d\vartheta dx.$$

Nachdem auf diese Weise festgestellt ist, wie viele Molecüle mit bestimmten Bewegungsrichtungen sich gleichzeitig in dem betrachteten Stücke der Schicht befinden, lässt sich auch leicht angeben, wie viele Molecüle mit diesen Bewegungsrichtungen während der Zeiteinheit dasselbe Stück der Schicht durchlaufen, und somit auch durch eine Flächeneinheit jeder der Grenzebenen gehen. Ein Molecül, dessen Bewegungsrichtung mit der Normale den Winkel ϑ bildet, braucht, wenn u seine Geschwindigkeit bedeutet, zum Durchlaufen der Schicht die Zeit $\frac{1}{u} \cdot \frac{dx}{\cos \vartheta}$, und diese Zeit

können wir für alle Molecüle, welche dem oben angenommenen Winkelintervalle von ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ entsprechen, in Rechnung bringen, wobei wir von dem beim Cosinus vorkommenden Unterschiede des Vorzeichens absehen können, da wir es im Folgenden doch nur mit Winkeln unter 90° , für welche der Cosinus positiv ist, zu thun haben werden. Denken wir uns nun zunächst, jedes der betrachteten Molecüle brauchte zum Durchlaufen der Schicht eine volle Zeiteinheit, so würden in der Schicht gerade so viele von diesen Molecülen gleichzeitig vorhanden sein, als während der Zeiteinheit die Schicht durchlaufen. Ist dagegen die zum Durchlaufen der Schicht gebrauchte Zeit kleiner, so muss in demselben Verhältnisse auch die Anzahl der gleichzeitig in der Schicht vorhandenen Molecüle im Verhältnisse zur Anzahl der während der Zeiteinheit hindurchgehenden Molecüle kleiner sein. In unserem Falle müssen diese beiden Zahlen demnach

im Verhältnisse von $\frac{1}{u} \cdot \frac{dx}{\cos \vartheta} : 1$ zu einander stehen. Wenden wir nun

(indem wir uns immer auf die jenem unendlich kleinen Winkelintervalle entsprechenden Molecüle beschränken) für die Anzahl der in dem betrachteten Stücke der Schicht gleichzeitig vorhandenen Molecüle den oben gefundenen Werth an, so erhalten wir für die Anzahl der während der Zeiteinheit hindurchgehenden Molecüle den Werth:

$$\frac{1}{2} N \sin \vartheta d\vartheta dx \cdot \frac{u \cos \vartheta}{dx} = \frac{1}{2} N u \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta.$$

Dieser Ausdruck stellt zugleich, wie schon oben gesagt, die Anzahl der jenem Winkelintervalle entsprechenden Molecüle dar, welche während der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit jeder der beiden Grenzebenen der

so bedeutet die rechte Seite *die lebendige Kraft der fortschreiten-*

Schicht gehen. Da nun jede beliebige durch das Gas gelegte Ebene als Grenzebene einer unendlich dünnen Schicht dienen kann, so gilt der Ausdruck für jede durch das Gas gelegte Ebene.

Will man statt der Flächeneinheit nur ein Flächenelement $d\omega$ betrachten, so braucht man den vorigen Werth nur mit $d\omega$ zu multipliciren. Demnach stellt der Ausdruck

$$\frac{1}{2} N u \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\omega$$

die Anzahl der Molecüle dar, welche durch ein Element irgend einer durch das Gas gelegten Fläche in Richtungen, welche mit der Normale Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ bilden, während der Zeiteinheit hindurchgehen.

Dasselbe, was soeben von einem Elemente einer durch das Gas gelegten Fläche gesagt ist, lässt sich mit einer geringen Modification auch auf ein Element der Wandfläche des Gefässes anwenden. Wir denken uns dazu auf dem Elemente der Wandfläche eine Normale errichtet, und zwar wollen wir bei den Winkelbestimmungen diejenige Richtung der Normale, welche von Innen nach Aussen hin geht, als maassgebend betrachten. Dann sind die Winkel, welche die Bewegungsrichtungen der gegen die Wand fliegenden Molecüle mit der Normale bilden, sämmtlich kleiner als 90° . Nach dem Abprallen von der Wand dagegen bilden die Bewegungsrichtungen derselben Molecüle mit der Normale Winkel, die grösser als 90° sind. Man kann also, wenn man eine feste Wand mit einer im Inneren des Gases gedachten Fläche vergleicht, sagen: Die Molecüle, welche unter Winkeln, die kleiner als 90° sind, durch diese Fläche gehen, entsprechen den gegen die Wand fliegenden Molecülen, und die Molecüle, welche in entgegengesetzten Richtungen, also unter Winkeln, die grösser als 90° sind, durch die Fläche gehen, entsprechen den von der Wand abgeprallten Molecülen. Da wir nun jedes gegen die Wand fliegende und von ihr abprallende Molecül nur einmal zu rechnen haben, so brauchen wir nur die heranfliegenden Molecüle zu betrachten, und können uns daher auf die Winkel von 0 bis 90° beschränken. Im Uebrigen gilt alles Obige auch hier, und der zuletzt aufgestellte Ausdruck stellt somit die Anzahl der Molecüle dar, welche unter Winkeln, die zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegen, gegen ein Element $d\omega$ der Wandfläche fliegen.

Von hier an ist nun die weitere Entwicklung ganz so auszuführen, wie es im Texte geschehen ist, und ich will daher den Schluss der Entwicklung nur kurz andeuten.

Ein unter dem Winkel ϑ gegen die Wand fliegendes und wie eine elastische Kugel abprallendes Molecül von der Masse m erhält von der Wand die Bewegungsgrösse:

$$2 m u \cos \vartheta.$$

Die sämmtlichen während der Zeiteinheit unter Winkeln von ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ gegen das Flächenelement $d\omega$ fliegenden Molecüle erhalten somit die Bewegungsgrösse:

den Bewegung der Gasmolecüle ¹⁾. Da nun nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze, wenn man die absolute Temperatur mit T bezeichnet,

$$p v = T \cdot \text{Const.}$$

ist, so kann man auch schreiben:

$$\frac{n m u^2}{2} = T \cdot \text{Const.}$$

Es ergibt sich also, was schon weiter oben angeführt wurde, dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der absoluten Temperatur proportional ist.

18. Wir können die gefundenen Gleichungen zunächst zu einem interessanten Schlusse anwenden, nämlich zur Bestimmung der Geschwindigkeit u , mit welcher sich die einzelnen Gasmolecüle bewegen.

Das Product $n m$ stellt die Masse des ganzen gegebenen Gas-

$$\frac{1}{2} N u \cos \vartheta \sin \vartheta d \vartheta d \omega \cdot 2 m u \cos \vartheta,$$

oder zusammengezogen:

$$N m u^2 \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d \vartheta d \omega.$$

Wenn man diesen Ausdruck nach ϑ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ integrirt, so erhält man den Druck, welchen das Flächenelement $d \omega$ von dem Gase erleidet, und wenn man diesen Druck mit $p d \omega$ bezeichnet, so kommt:

$$p = N m u^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d \vartheta = \frac{N m u^2}{3}.$$

Dieses ist dasselbe Resultat, wie das, welches im Texte durch die Gleichung (6) ausgedrückt ist, denn, wenn für ein beliebiges Volumen v die Anzahl der darin befindlichen Molecüle mit n , und für die Volumeneinheit die Anzahl der Molecüle mit N bezeichnet wird, so hat man $N = \frac{n}{v}$ zu setzen, wodurch die vorstehende Gleichung in (6) übergeht. 1866.]

¹⁾ Ich nenne, wie es in neuerer Zeit mehrfach geschehen ist, und wie ich selbst es auch in meinen bisherigen Abhandlungen schon gethan habe, nicht das ganze sondern das *halbe* Product aus der Masse und dem Quadrate der Geschwindigkeit die lebendige Kraft, weil man nur bei dieser Definition des Begriffes die mathematischen Ausdrücke, welche eine Arbeit und die ihr entsprechende Vermehrung oder Verminderung der lebendigen Kraft darstellen, ohne Hinzufügung eines Coëfficienten einander gleich setzen kann.

quantums dar. Diese dürfen wir aber nicht unmittelbar mit dem Gewichte des Gases als identisch setzen, sondern sie ist das Gewicht dividirt durch die Schwerkraft g . Nennen wir das Gewicht q , so ist

$$nm = \frac{q}{g},$$

und man erhält somit aus der Gleichung (6):

$$(7) \quad u^2 = \frac{3gpv}{q}.$$

Wir wollen nun als Längeneinheit das Meter und als Gewichtseinheit das Kilogramm wählen und voraussetzen, es sei ein Kilogramm eines Gases unter dem Drucke von 1 Atm. oder von 10333^{kgm} auf das Quadratmeter gegeben. Dann ist:

$$\begin{aligned} g &= 9^m,80896 \\ p &= 10333 \\ q &= 1. \end{aligned}$$

Zur Bestimmung von v weiss man nach Regnault, dass ein Kilogramm atmosphärischer Luft unter dem Drucke von 1 Atm. und bei der Temperatur des Gefrierpunctes 0,7733 Cubikmeter einnimmt. Folglich ist, wenn ρ das specifische Gewicht des betrachteten Gases bedeutet, das Volumen des Gases beim Gefrierpuncte

$$\frac{0,7733}{\rho},$$

und bei der absoluten Temperatur T , wenn wir die absolute Temperatur des Gefrierpunctes zu 273° annehmen,

$$\frac{0,7733}{\rho} \cdot \frac{T}{273}.$$

Demnach erhält man:

$$\begin{aligned} u^2 &= 3 \cdot 9,80896 \cdot 10333 \cdot 0,7733 \cdot \frac{T}{273 \cdot \rho} \\ &= 235130 \frac{T}{273 \cdot \rho}, \end{aligned}$$

und somit:

$$(8) \quad u = 485^m \sqrt{\frac{T}{273 \cdot \rho}}.$$

Daraus ergeben sich z. B. folgende für den Gefrierpunct geltende Zahlen:

für Sauerstoff	461 ^m
„ Stickstoff	492 ^m
„ Wasserstoff	1844 ^m

Diese Zahlen sind die mittleren Geschwindigkeiten, welche für alle Molecüle zusammen dieselbe lebendige Kraft geben, wie die wirklich stattfindenden Geschwindigkeiten. Dabei ist es aber möglich, dass die wirklichen Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle sehr bedeutend von dem mittleren Werthe abweichen.

19. Schliesslich wollen wir noch mittelst der gewonnenen Gleichungen untersuchen, *wie sich die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung zu der ganzen in dem Gase vorhandenen lebendigen Kraft, d. h. zu der im Gase vorhandenen Wärme verhält.*

Dabei denken wir uns der Uebereinstimmung wegen die Wärmemenge nicht nach der gewöhnlichen Wärmeeinheit, sondern nach der mechanischen Einheit der lebendigen Kraft, oder was dasselbe ist, nach der Einheit der Arbeit gemessen. Man braucht dazu nur die auf gewöhnliche Weise gemessene Wärmemenge durch das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit, welches ich wie früher A nenne, zu dividiren. Die so bestimmte Wärmemenge möge H heissen.

Bezeichnen wir ferner die spezifische Wärme des Gases bei constantem Volumen, oder die wahre [Wärmecapacität] mit c , so ist die Vermehrung der in dem Gasquantum q enthaltenen Wärmemenge bei einer Temperaturerhöhung um $d T$:

$$dH = \frac{qc}{A} dT.$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man:

$$(9) \quad H = \frac{qc}{A} T.$$

Eine Constante braucht nicht hinzugefügt zu werden, da, wie früher gesagt, die im Gase vorhandene Wärme der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung, und demnach der absoluten Temperatur proportional ist.

In dieser Gleichung lässt sich der Ausdruck auf der rechten Seite durch einen anderen ersetzen, welcher für die beabsichtigte Untersuchung sehr bequem ist.

Die Wärmemenge, welche man dem Gasquantum q mittheilen

muss, damit seine Temperatur um dT und sein Volumen um dv wächst, wird ausgedrückt durch

$$\frac{qc}{A} dT + p dv,$$

worin das erste Glied die Zunahme der vorhandenen Wärme und das zweite die zu Arbeit verbrauchte Wärme darstellt. Wird nun angenommen, dass die Erwärmung unter constantem Drucke stattfindet, so ist dadurch das Verhältniss zwischen dT und dv bestimmt. Es ist nämlich allgemein:

$$pv = T \cdot \text{Const.}$$

Differentiirt man diese Gleichung unter der Annahme, dass p constant sei, so kommt

$$p dv = dT \cdot \text{Const.},$$

und hieraus kann man die unbestimmt gelassene Constante mittelst der vorigen Gleichung eliminiren, wodurch man erhält:

$$dv = \frac{v}{T} dT.$$

Diesen Werth von dv wollen wir in den obigen Ausdruck einsetzen. Zugleich können wir, wenn c' die specifische Wärme des Gases bei constantem Drucke bedeutet, die ganze dem Gase mitgetheilte Wärmemenge für diesen Fall mit $\frac{qc'}{A} dT$ bezeichnen.

Dadurch entsteht die Gleichung

$$\frac{qc'}{A} dT = \frac{qc}{A} dT + \frac{pv}{T} dT.$$

woraus folgt:

$$(10) \quad \frac{q(c' - c)}{A} T = pv.$$

Mit Hülfe dieser Gleichung geht (9). über in:

$$(11) \quad H = \frac{c}{c' - c} pv.$$

20. Gehen wir nun zu der früher gewonnenen Gleichung (6a) zurück, und bezeichnen zur Abkürzung die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung mit K , so ist:

$$K = \frac{2}{3} pv.$$

Durch Verbindung dieser Gleichung mit der vorigen erhalten wir:

$$(12) \quad \frac{K}{H} = \frac{3}{2} \left(\frac{c'}{c} - 1 \right).$$

Das Verhältniss der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung zur ganzen lebendigen Kraft ist also auf das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen zurückgeführt.

Will man die Werthe, welche das Verhältniss $\frac{K}{H}$ bei verschiedenen Gasen annimmt, unter einander vergleichen, so ist es zweckmässig, in die vorige Formel statt der nach der Gewichtseinheit gerechneten specifischen Wärmen die nach der Volumeneinheit gerechneten, welche zum Unterschiede γ und γ' heissen mögen, einzuführen. Dann lautet die Gleichung:

$$(13) \quad \frac{K}{H} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\gamma' - \gamma}{\gamma}.$$

Wenn wir von solchen Abweichungen, welche in dem unvollkommenen Gaszustande ihren Grund haben, absehen, und uns alle Gase im ideellen Zustande denken, so ist, wie ich in meiner Abhandlung „über die bewegende Kraft der Wärme“¹⁾ nachgewiesen habe, die Differenz $\gamma' - \gamma$ für alle Gase gleich. Somit ist das Verhältniss $\frac{K}{H}$ der nach der Volumeneinheit gerechneten wahren [Wärmecapacität] der Gase umgekehrt proportional.

Für diejenigen einfachen Gase, welche in Bezug auf ihr Volumen keine Unregelmässigkeiten zeigen, und die zusammengesetzten, welche bei der Zusammensetzung keine Volumenverminderung erlitten haben, ist γ und somit auch $\frac{K}{H}$ gleich. Bei diesen Gasen ist angenähert:

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = 1,421,$$

und daraus folgt:

$$\frac{K}{H} = 0,6315 \text{ } ^2).$$

¹⁾ [Theil I. dieser Sammlung S. 45.]

²⁾ [In neuerer Zeit habe ich für den Bruch $\frac{\gamma'}{\gamma}$ statt des Werthes 1,421 den Werth 1,410 angewandt, mit Hülfe dessen man für $\frac{K}{H}$ den Werth 0,615 erhält. 1866.]

Für diejenigen zusammengesetzten Gase dagegen, deren Volumen bei der Zusammensetzung abgenommen hat, ist γ grösser und demgemäss $\frac{K}{H}$ kleiner, und zwar um so mehr, je kleiner das Volumen der Verbindung im Verhältniss zu der Summe der Volumina ihrer Bestandtheile ist, wenn die letzteren als sämmtlich gasförmig gedacht werden.

Es bestätigt sich also, was früher gesagt wurde, dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung allein noch nicht die ganze im Gase vorhandene Wärme darstellt, und dass der Unterschied um so grösser ist, aus je mehr Atomen die einzelnen Molecüle der Verbindung bestehen. Man muss daher schliessen, dass ausser der fortschreitenden Bewegung der ganzen Molecüle noch andere Bewegungen der Bestandtheile der Molecüle stattfinden, deren lebendige Kraft ebenfalls einen Theil der Wärme ausmacht.

ABHANDLUNG XV.

**Ueber die mittlere Länge der Wege, welche bei der
Molecularbewegung gasförmiger Körper von den
einzelnen Molecülen zurückgelegt werden.**

Poggendorff's Annalen, Octoberheft 1858, Bd. CV, S. 239; Philosophical
Magazine 4th Ser. Vol. XVII, p. 81.

1. In der im Februarhefte dieser Annalen¹⁾ enthaltenen Abhandlung von Buys-Ballot „über die Art von Bewegung, welche wir Wärme und Electricität nennen“, sind gegen die Ansichten, welche Joule, Krönig und ich über die Molecularbewegungen in gasförmigen Körpern ausgesprochen haben, einige Einwendungen gemacht, unter denen besonders folgende hervorzuheben ist. Es wird darauf hingedeutet, dass, wenn die Molecüle sich geradlinig bewegten, dadurch eine schnelle Vermischung von Gasmassen, welche mit einander in Berührung sind, entstehen müsste, was in der Wirklichkeit nicht stattfindet. Zum Beweise des Letzteren werden auf S. 250 folgende Thatsachen angeführt. „Wie kommt es denn, dass Tabacksrauch sich in Zimmern so lange in unbewegten Lagen ausbreitet?“ und dieselbe Erscheinung wird auch von Rauchwolken in freier Luft erwähnt. Ferner: „wenn in einer Ecke eines Zimmers Schwefelwasserstoff- oder Chlorgas entwickelt wird, so verstreichen ganze Minuten, ehe man

¹⁾ [Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 240.]

es in der anderen Ecke riecht, während doch die Gastheiligen das Zimmer in einer einzigen Secunde hunderte Male hätten durchlaufen müssen.“ Endlich: „wie könnte denn auch Kohlen-säuregas in einem offenen Gefässe so lange verweilen?“

Da diese Einwendungen auf den ersten Blick als sehr schlagend erscheinen können, so halte ich es für nöthig, durch besondere Betrachtungen nachzuweisen, dass die angeführten That-sachen mit der Theorie von der geradlinigen Bewegung der Molecüle ganz wohl vereinbar sind. Die Anregung dieses Gegenstandes durch Hrn. Buys-Ballot ist mir sogar in sofern angenehm, als sie mir eine erwünschte Gelegenheit darbietet, den betreffenden Theil der Theorie, welchen ich in meiner früheren Ab-handlung vielleicht etwas zu kurz behandelt habe, zu vervollständigen, und dadurch ferneren Missverständnissen vorzubeugen.

2. Es wird in den Einwendungen vorausgesetzt, dass die Molecüle bedeutende Strecken in gerader Linie durchlaufen, was besonders in der zweiten bestimmt hervortritt, wo gesagt wird, dass ein Molecül in Einer Secunde das Zimmer viele Male hätte durchlaufen müssen. Diese Voraussetzung darf aber in keiner Weise als eine nothwendige Folge der von mir ausgesprochenen Ansichten über den Zustand der Gase betrachtet werden. Ich habe unter den Bedingungen, welche erfüllt sein müssten, wenn für ein Gas das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz ganz streng gültig sein sollte, folgende angeführt, „dass die Theile des von einem Molecüle beschriebenen Weges, auf welchen die Molecularkräfte von Einfluss sind, indem sie die Bewegung des Molecüls in Richtung oder Geschwindigkeit merklich ändern, gegen die Theile des Weges, auf welchen die Kräfte als unwirksam betrachtet werden können, verschwinden.“ Bei den in der Wirklichkeit vorhandenen Gasen ist nun das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz nicht streng, sondern nur angenähert gültig, und daraus folgt, dass bei ihnen jene ersten Theile des Weges gegen den ganzen Weg zwar klein, aber nicht gerade verschwindend klein sein müssen. Da nun eine der Grundbedingungen, auf welchen die ganze Theorie beruht, die ist, dass die Molecularkräfte nur bis in geringe Entfernungen von den Molecülen merkbar sind, so kann ein Weg, der im Verhältniss zur Wirkungssphäre eines Molecüls gross ist, doch, absolut genommen, noch sehr klein sein.

Man kann sich durch einige einfache Betrachtungen eine ungefähre Vorstellung von der mittleren Grösse der Wege, welche die einzelnen Molecüle zurücklegen, bilden, und ich will versuchen, dieses im Folgenden auseinanderzusetzen.

3. Dazu wird es zweckmässig sein, zunächst einige Bemerkungen darüber vorzuschicken, wie man sich die Molecularkräfte möglicherweise vorstellen kann, und was man sich demgemäss unter der Wirkungssphäre zu denken hat. Diese Bemerkungen sind nicht als ein wesentlicher Bestandtheil der weiterhin folgenden Entwicklung zu betrachten, sondern sollen nur dazu dienen, die Ideen zu fixiren.

Wenn wir von den Kräften der chemischen Verwandtschaft absehen, und nur solche Molecüle betrachten, die chemisch gegen einander indifferent sind, so glaube ich, dass man noch zwei Kräfte unterscheiden muss, dass nämlich bei der Annäherung zweier Molecüle zuerst eine Anziehungskraft wirkt, welche schon in einiger Entfernung anfängt merkbar zu werden, und mit Abnahme der Entfernung wächst; dass dann aber, wenn die Molecüle in unmittelbare Nähe zu einander gelangt sind, eine Kraft eintritt, welche sie wieder auseinander zu treiben sucht. Wie man sich die letztere denken will, ob so, wie bei festen elastischen Körpern, die erst, wenn sie in wirklicher Berührung sind und mit einer gewissen Kraft zusammengedrückt wurden, sich mit derselben Kraft wieder auseinander treiben, oder so, dass sie schon vor der wirklichen Berührung der Molecüle eintritt, ist für die hier beabsichtigte Betrachtung gleichgültig. Ebenso kann der Ursprung dieser Kräfte, ob man sie beide den ponderablen Massentheilchen selbst, oder eine von ihnen einem feineren Stoffe, mit dem die ponderablen Massentheilchen begabt sein können, zuschreiben will, hier unerörtert bleiben.

Denken wir uns nun zwei Molecüle, die sich in solchen Richtungen bewegen, dass sie, wenn sie diese Richtungen unverändert beibehielten, nicht aufeinander stossen, sondern in einiger Entfernung aneinander vorbeigehen würden, so können verschiedene Fälle eintreten. Ist die Entfernung sehr klein, so kommen die Molecüle, welche durch die schon aus einiger Entfernung wirkende Anziehungskraft noch mehr zu einander gezogen werden, sich so nahe, dass die abstossende Kraft wirksam wird und ein Abprallen der Molecüle stattfindet. Ist die Entfernung etwas

grösser, so erleiden die Bahnen der Molecüle nur durch die Anziehungskraft eine gewisse Richtungsänderung, ohne dass die Abstossungskraft dabei in Wirksamkeit treten kann. Endlich bei noch grösseren Entfernungen ist der Einfluss der Molecüle auf einander ganz zu vernachlässigen.

Wie gross die Entfernungen sein müssen, damit das eine oder das andere eintritt, würde sich, selbst wenn man über die Molecularkräfte genaue Kenntniss hätte, nicht allgemein bestimmen lassen, indem dabei auch die Geschwindigkeit der Molecüle und die gegenseitige Neigung ihrer Bahnen in Betracht kommen, indessen würde man doch *mittlere* Werthe dieser Entfernungen angeben können. Wir wollen daher annehmen, es sei als ein solcher Mittelwerth die Entfernung ρ gegeben, welche die Grenze zwischen dem ersten und zweiten Fall bildet, und deren Bedeutung wir noch etwas bestimmter folgendermaassen feststellen wollen. Wenn die Schwerpunkte zweier Molecüle solche Bewegungsrichtungen haben, dass sie, wenn sie sich in diesen Richtungen geradlinig fortbewegten, in einer Entfernung an einander vorbeigehen würden, die grösser als ρ ist, so ändern die Molecüle nur durch die gegenseitige Anziehung die Richtungen ihrer Bahnen etwas, ohne dass eine auseinandertreibende Kraft zwischen ihnen eintritt; ist dagegen jene Entfernung kleiner als ρ , so tritt auch die letztere Kraft in Thätigkeit, und es findet ein Abprallen der Molecüle statt.

Wenn wir nun unter *Zusammenstoss* zweier Molecüle nur den letzteren Fall verstehen, und dagegen die Richtungsänderungen, welche bei grösseren Entfernungen durch die Anziehung verursacht werden, ausser Acht lassen, so können wir für unsere hier beabsichtigten Betrachtungen eine um den Schwerpunkt des Molecüls als Centrum mit dem Radius ρ beschriebene Kugel als die *Wirkungssphäre* des Molecüls bezeichnen.

Ich will noch einmal hervorheben, dass die hierbei gemachten speciellen Annahmen über die Natur der Molecularkräfte nicht als eine nothwendige Bedingung für die Gültigkeit der folgenden Entwicklungen anzusehen sind, sondern dass sie nur dazu dienen sollten, der Vorstellung einen gewissen Anhaltspunct zu geben, und dadurch das Verständniss zu erleichtern. Wie man sich auch die Kräfte, durch welche die Molecüle ihre Bewegungsrichtungen gegenseitig ändern, denken mag, wenn man nur zugiebt, dass ihre Wirkungen nur bis in sehr kleine Entfernungen

merkbar sind, so wird man immer eine Entfernung als Grenzwert annehmen können, mit der Bestimmung, dass die Wirkungen in grössere Entfernungen hinaus vernachlässigt und nur die Wirkungen in kleineren Entfernungen berücksichtigt werden sollen, und eine mit dieser Entfernung beschriebene Kugel kann man dann als Wirkungssphäre bezeichnen.

4. Denkt man sich nun in einem gegebenen Raume eine grosse Menge von Molecülen, welche sich unregelmässig durcheinander bewegen, und wählt eins unter ihnen zur Betrachtung aus, so wird dieses bald hier bald dort gegen eins der anderen Molecüle stossen und von ihm abprallen, und es entsteht nun für uns die Frage, wie gross die mittlere Weglänge zwischen zwei solchen Zusammenstössen ist, oder genauer ausgedrückt, *wie weit sich das Molecül durchschnittlich bewegen kann, bis sein Schwerpunkt einmal in die Wirkungssphäre eines anderen Molecüles kommt.*

Wir wollen diese Frage jedoch nicht ohne Weiteres in der vorstehenden Form behandeln, sondern wollen statt ihrer eine etwas einfachere stellen, welche mit ihr in solcher Verbindung steht, dass man aus der Lösung der einen auf die der anderen schliessen kann.

Nimmt man an, dass die in dem Raume befindlichen Molecüle nicht sämmtlich in Bewegung seien, sondern dass nur das eine zur Betrachtung ausgewählte Molecül sich bewege, und alle anderen in festen Lagen beharren, so wird auch unter diesen Umständen das bewegliche Molecül bald hier bald dort gegen eins der anderen stossen, und man kann nun die Anzahl der Anstösse, welche es in diesem Falle während einer Zeiteinheit erleidet, mit derjenigen vergleichen, welche es im Falle der allgemeinen Bewegung erleiden würde. Bei näherer Betrachtung des Gegenstandes überzeugt man sich bald, dass die Anzahl der Anstösse unter bewegten Molecülen grösser sein muss, als unter ruhenden, oder was dasselbe ist, dass die mittlere Länge der Wege, welche das betrachtete Molecül zwischen je zwei Anstössen zurücklegt, im ersteren Falle kleiner sein muss als im letzteren. Das Verhältniss zwischen den beiden mittleren Weglängen lässt sich bestimmt berechnen, sobald die Geschwindigkeit der übrigen Molecüle im Verhältniss zu der des betrachteten gegeben ist. Für unsere Untersuchungen ist nur der Fall von besonderem Interesse, wo die Geschwindigkeiten aller Molecüle *durchschnittlich* gleich gross

sind, wofür wir dann, wenn wir nur die *mittleren* Geschwindigkeiten betrachten, einfacher annehmen können, dass alle Molecüle sich gleich schnell bewegen, und für diesen Fall erhält man folgendes Resultat. *Die mittleren Weglängen für die beiden Fälle, wo die übrigen Molecüle entweder sich ebenso schnell bewegen wie das betrachtete, oder in Ruhe sind, verhalten sich wie $\frac{3}{4} : 1$.*

Der Beweis für die Richtigkeit dieses Verhältnisses würde nicht schwierig sein, indessen ist es nicht nothwendig, dass wir uns damit aufhalten, da es sich bei unserer Betrachtung über den mittleren Weg nicht darum handelt, den genauen Zahlenwerth desselben zu bestimmen, sondern nur einen ungefähren Begriff von seiner Grösse zu erhalten, und daher auch die genaue Kenntniss jenes Verhältnisses nicht erforderlich ist. Für unseren Zweck genügt es schon, wenn nur als feststehend angenommen werden darf, dass der mittlere Weg unter bewegten Molecülen *nicht grösser* sein kann, als unter ruhenden, und das wird wohl ohne Weiteres zugestanden werden. Wir wollen daher unter dieser Voraussetzung die wirkliche Behandlung der Frage auf den Fall beschränken, *wo nur das betrachtete Molecül sich bewegt, während alle anderen in Ruhe sind*¹⁾.

¹⁾ [Der Vollständigkeit wegen will ich den im Texte ohne Beweis angeführten Satz, dass die mittleren Weglängen für die beiden Fälle, wo die übrigen Molecüle entweder sich ebenso schnell bewegen wie das betrachtete, oder in Ruhe sind, sich wie $\frac{3}{4} : 1$ verhalten, hier in einer Anmerkung beweisen, ähnlich wie ich es, veranlasst durch eine abweichende Aeusserung von Maxwell, schon im Phil. Mag., Juniheft 1860, gethan habe.

Wenn das betrachtete Molecül, welches wir zur Unterscheidung von den übrigen m nennen wollen, sich mit der Geschwindigkeit u zwischen ruhenden Molecülen bewegt, und man die Wahrscheinlichkeit dafür, dass es während einer bestimmten unendlich kleinen Zeit dt eines der ruhenden Molecüle trifft, mit $a dt$ bezeichnet, so ist a eine Grösse, welche offenbar der Geschwindigkeit u proportional ist, und man kann daher setzen:

$$a = \alpha u,$$

worin α ein von der Anzahl der vorhandenen Molecüle und von der Grösse ihrer Wirkungssphären abhängiger Coëfficient ist.

Nun wollen wir den Fall betrachten, wo auch die übrigen Molecüle in Bewegung sind, und zwar wollen wir voraussetzen, dass sie sich alle mit gleicher Geschwindigkeit, welche v heissen soll, bewegen.

Vorläufig möge auch noch die weitere Voraussetzung gemacht werden, dass alle übrigen Molecüle eine und dieselbe Bewegungsrichtung haben, welche mit der Bewegungsrichtung unseres Molecüles m den Winkel φ

Ausserdem können wir noch, ohne irgend etwas an der Sache zu ändern, statt des bewegten Molecüls einen blossen *bewegten Punct* substituiren, da doch nur der Schwerpunct des Molecüls in Betracht kommt.

bilde. Dann hat m zu allen jenen Molecülen eine und dieselbe relative Geschwindigkeit r , welche durch folgende Gleichung bestimmt wird:

$$r = \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv \cos \varphi}.$$

Nennen wir nun die Wahrscheinlichkeit, dass m unter diesen Umständen während der Zeit dt ein anderes Molecül trifft, $b dt$, so spielt bei der Bestimmung von b offenbar die relative Geschwindigkeit r dieselbe Rolle, wie bei der Bestimmung von a die Geschwindigkeit u , und wir haben daher zu setzen:

$$b = ar.$$

Nun wollen wir jene vorläufig gemachte Voraussetzung, dass alle übrigen Molecüle sich nach gleicher Richtung bewegen, fallen lassen, und annehmen, dass sie sich nach allen möglichen Richtungen bewegen, so dass für jedes Molecül jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist. Dann hat m zu den verschiedenen Molecülen verschiedene relative Geschwindigkeiten. Aus allen diesen relativen Geschwindigkeiten wollen wir uns das arithmetische Mittel gebildet denken, welches mit \bar{r} bezeichnet werden möge. Nennen wir nun die Wahrscheinlichkeit, dass m unter diesen Umständen während der Zeit dt ein anderes Molecül trifft, $c dt$, so haben wir, um c zu bestimmen, nur in dem vorher für b gegebenen Ausdrücke an die Stelle von r den Mittelwerth \bar{r} zu setzen. Es kommt also:

$$c = a\bar{r},$$

und aus der Vergleichung dieses Ausdrucks mit dem für a aufgestellten ergibt sich die Proportion:

$$c : a = \bar{r} : u.$$

Um nun den Mittelwerth \bar{r} zu bestimmen, können wir folgende Betrachtung anstellen. Die Anzahl der Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der Bewegungsrichtung von m Winkel bilden, welche zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegen, verhält sich zur ganzen Anzahl der vorhandenen Molecüle, wie eine Kugelzone mit dem Polarwinkel φ und der Breite $d\varphi$ zur ganzen Kugeloberfläche, also wie $2\pi \sin \varphi d\varphi : 4\pi$ oder wie $\frac{1}{2} \sin \varphi d\varphi : 1$. Man muss daher, um die mittlere relative Geschwindigkeit zu erhalten, den oben für r gegebenen Ausdruck mit $\frac{1}{2} \sin \varphi d\varphi$ multipliciren, und dann von 0 bis π integriren, also:

$$\bar{r} = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv \cos \varphi} \cdot \sin \varphi d\varphi.$$

Die Integration giebt zunächst:

5. Es sei also ein Raum gegeben, in welchem sich eine grosse Menge von Molecülen befindet, ohne regelmässige Anordnung, nur mit der Bedingung, dass die Dichtigkeit überall gleich sei, d. h. dass sich in gleichen Raumtheilen gleich viel Molecüle befinden. Die Bestimmung der Dichtigkeit kann auf eine für unsere Untersuchungen zweckmässige Weise dadurch geschehen, dass angegeben wird, wie weit zwei einander zunächstliegende Molecüle von einander entfernt sein würden, wenn die Molecüle cubisch angeordnet wären, d. h. so angeordnet, dass man sich den ganzen Raum in lauter gleiche, sehr kleine würfelförmige Räume zerlegt denken könnte, in deren Eckpunkten die Centra der Molecüle lägen. Diese Entfernung, also die Seite eines der kleinen Würfel, wollen wir mit λ bezeichnen, und wollen sie *den mittleren Abstand der Nachbarmolecüle* nennen.

Wenn nun durch diesen Raum ein Punkt sich geradlinig be-

$$\bar{r} = \frac{1}{6uv} \left[(u^2 + v^2 + 2uv)^{\frac{3}{2}} - (u^2 + v^2 - 2uv)^{\frac{3}{2}} \right],$$

und hieraus folgt, wenn $v < u$ ist:

$$\bar{r} = \frac{1}{6uv} \left[(u + v)^3 - (u - v)^3 \right] = u + \frac{1}{3} \cdot \frac{v^2}{u},$$

und wenn $v > u$ ist:

$$\bar{r} = \frac{1}{6uv} \left[(u + v)^3 - (v - u)^3 \right] = v + \frac{1}{3} \cdot \frac{u^2}{v}.$$

Für den speciellen Fall, wo $v = u$ ist, nehmen beide Ausdrücke einen gemeinsamen Werth an, nämlich:

$$\bar{r} = \frac{4}{3} u.$$

Setzen wir diesen Werth in die obige Proportion ein, so erhalten wir für die beiden Fälle, welche wir zu vergleichen haben, wo die übrigen Molecüle entweder sich ebenso schnell bewegen wie m , oder in Ruhe sind, folgende Proportion:

$$c : a = \frac{4}{3} : 1.$$

In demselben Verhältnisse, in welchem die Wahrscheinlichkeit, dass unser Molecül m während der unendlich kleinen Zeit dt mit einem anderen zusammenstösst, in dem einen der beiden Fälle grösser ist als im anderen, muss auch die Anzahl seiner Zusammenstösse während der Zeiteinheit im einen Falle grösser sein als im anderen. Ferner müssen die mittleren Weglängen des Molecüls in den beiden Fällen sich umgekehrt verhalten, wie die Anzahlen seiner Zusammenstösse während der Zeiteinheit, und wir bekommen somit für die mittleren Weglängen das Verhältniss:

$$\frac{3}{4} : 1,$$

welches im obigen Satze angegeben ist. 1866.]

wegt, so wollen wir uns senkrecht zu seiner Bewegungsrichtung den Raum in parallele Schichten zerlegt denken und bestimmen, wie gross die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass der Punct eine Schicht von der Dicke x frei durchläuft, ohne die Wirkungssphäre eines Molecüls zu treffen.

Nehmen wir zuerst eine Schicht von der Dicke 1, und bezeichnen die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Punct beim Durchlaufen derselben keine Wirkungssphäre trifft, als Bruchtheil der Einheit, mit a , so ist die entsprechende Wahrscheinlichkeit für eine Schicht von der Dicke 2 gleich a^2 , denn wenn man sich diese Schicht in zwei Schichten von der Dicke 1 zerlegt denkt, so muss man die Wahrscheinlichkeit, welche dafür gilt, dass der Punct die erste Schicht frei durchläuft und daher zur zweiten gelangt, mit der Wahrscheinlichkeit, welche für das Durchlaufen der letzteren gilt, multipliciren. Ebenso erhält man für eine Schicht von der Dicke 3 den Ausdruck a^3 u. s. f. und für eine Schicht von der beliebigen Dicke x kann man demgemäss schreiben a^x . Diesen Ausdruck wollen wir noch dadurch umformen, dass wir statt a setzen $e^{-\alpha}$, worin e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet, und $-\alpha = \log. \text{nat. } a$ ist, welcher Logarithmus negativ sein muss, weil a kleiner als 1 ist. Bezeichnen wir nun die Wahrscheinlichkeit für das freie Durchlaufen einer Schicht von der Dicke x mit W , so haben wir die Gleichung:

$$(1) \quad W = e^{-\alpha x},$$

und es kommt nur noch darauf an, die hierin vorkommende Constante α zu bestimmen.

Dazu betrachten wir eine Schicht von so geringer Dicke, dass wir die höheren Potenzen der Dicke gegen die erste vernachlässigen können. Nennen wir diese Dicke δ und die entsprechende Wahrscheinlichkeit W_δ , so geht die vorige Gleichung über in:

$$(2) \quad W_\delta = e^{-\alpha \delta} = 1 - \alpha \delta.$$

Andererseits können wir für diesen Fall die Wahrscheinlichkeit auch durch einige besondere Betrachtungen direct bestimmen. Wählen wir in der Schicht irgend eine den Grenzebenen parallele Ebene zur Betrachtung aus, und denken uns die sämmtlichen Molecüle, deren Centra in der Schicht liegen, nach der Dickenrichtung der Schicht¹⁾ so verschoben, dass ihre Centra in diese Ebene

¹⁾ [Im ursprünglichen Abdrucke der Abhandlung war hier durch ein Versehen gesetzt: senkrecht zur Dicke der Schicht. 1866.]

fallen, so brauchen wir nur zu fragen, wie gross die Wahrscheinlichkeit ist, dass der Punct beim Durchgange durch diese Ebene keine Wirkungssphäre trifft, und diese Wahrscheinlichkeit lässt sich auf einfache Weise durch das Verhältniss zweier Flächenräume darstellen. Von dem ganzen Stücke der Ebene, welches innerhalb des gegebenen Raumes liegt, wird ein gewisser Theil von den grössten Kreisen der Wirkungssphären, deren Centra sie enthält, bedeckt, während der übrige Theil für den Durchgang frei ist, und die Wahrscheinlichkeit des ungehinderten Durchganges wird daher ausgedrückt *durch das Verhältniss des freien Theiles der Ebene zur ganzen Ebene.*

Aus der Art, wie zu Anfang dieses Artikels die Dichtigkeit bestimmt wurde, ergiebt sich, dass in einer Schicht von der Dicke λ so viele Molecüle enthalten sein müssen, dass, wenn man sich dieselben in eine und dieselbe den Grenzebenen parallele Ebene gebracht, und in dieser Ebene noch quadratisch angeordnet denkt, dann die Seite der kleinen Quadrate, in deren Eckpunkten sich die Centra der Molecüle befänden, gleich λ sein würde. Daraus folgt, dass der Theil der Ebene, welcher von den grössten Kreisen der Wirkungssphären bedeckt wäre, sich zur ganzen Ebene verhalten würde, wie Ein grösster Kreis zu einem Quadrate von der Seite λ , so dass also der bedeckte Flächenraum als Bruchtheil des ganzen Flächenraums durch

$$\frac{\pi \rho^2}{\lambda^2}$$

dargestellt wäre. Um die entsprechende Grösse für eine Schicht von der Dicke δ zu erhalten, braucht man die vorige nur mit $\frac{\delta}{\lambda}$ zu multipliciren, also

$$\frac{\pi \rho^2}{\lambda^2} \delta^1),$$

¹⁾ [Wenn man jene im Texte angewandte Art, die Dichtigkeit des Gases zu bestimmen, nicht anwenden will, sondern es vorzieht, die Dichtigkeit einfach durch die Anzahl der Molecüle, welche sich in der Raumeinheit befinden, auszudrücken, so kann man dieser Stelle folgende Form geben.

Betrachtet man von der sehr dünnen Schicht, deren Dicke δ genannt ist, ein Stück, welches der Flächeneinheit der Grenzebenen und der ihnen parallelen Ebene entspricht, so wird der Rauminhalt dieses Stückes der

und wenn man diese Grösse von 1 abzieht, so stellt die Differenz den freien Theil der Ebene als Bruchtheil der ganzen Ebene dar.

Demnach ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Punct durch unsere Ebene, oder, was auf dasselbe hinauskommt, durch eine Schicht von der Dicke δ ungehindert hindurchgeht, bestimmt durch die Gleichung:

$$(3) \quad W_{\delta} = 1 - \frac{\pi \rho^2}{\lambda^3} \delta,$$

und wenn man diesen Ausdruck von W_{δ} mit dem in Gleichung (2) gegebenen vergleicht, so ergibt sich, dass

$$(4) \quad \alpha = \frac{\pi \rho^2}{\lambda^3}$$

sein muss, und dadurch geht die allgemeine Gleichung (1) über in:

$$(5) \quad W = e^{-\frac{\pi \rho^2}{\lambda^3} x}.$$

6. Mit Hülfe dieser Gleichung können wir nun den Mittelwerth der Wege, welche der Punct zu durchlaufen hat, bis er einmal eine Wirkungssphäre trifft, bestimmen.

Nehmen wir an, es würde eine grosse Anzahl N von Puncten in gleicher Richtung durch den Raum geworfen, und denken wir uns den Raum senkrecht zur Bewegungsrichtung in sehr dünne

Schicht auch durch δ dargestellt. Wenn nun die Anzahl der Molecüle in der Raumeinheit mit n bezeichnet wird, so sind in dem Stücke der Schicht $n \delta$ Molecüle enthalten. Denkt man sich die Schwerpunkte dieser Molecüle in jene parallele Ebene verlegt, so nehmen die grössten Kreise ihrer Wirkungssphären hier den durch das Product $\pi \rho^2 n \delta$ dargestellten Flächenraum ein, welches Product mit dem im Texte stehenden Ausdrucke $\frac{\pi \rho^2}{\lambda^3} \delta$ gleichbedeutend ist.

Ueberhaupt kann man in den folgenden Formeln, wenn man es bequemer findet, den Bruch $\frac{1}{\lambda^3}$ immer durch n ersetzen. Ich habe im Texte nur deshalb die cubische Anordnung der Molecüle zur Bestimmung der Dichtigkeit angewandt, weil die Grösse λ , welche man dadurch erhält, und welche ich den mittleren Abstand der Nachbarmolecüle genannt habe, sehr geeignet ist, einerseits mit dem Radius der Wirkungssphären und andererseits mit der mittleren Weglänge verglichen zu werden. 1866.]

Schichten getheilt, so wird eine kleine Anzahl der Punkte schon in der ersten Schicht von den Wirkungssphären aufgefangen werden, eine andere Anzahl in der zweiten, eine andere in der dritten u. s. f. Wenn man nun jede dieser kleineren Zahlen mit der dazugehörigen Weglänge multiplicirt, die dadurch entstehenden Producte addirt, und die erhaltene Summe durch die ganze Zahl N dividirt, so ist der Quotient die mittlere Weglänge, welche wir suchen.

Nach Gleichung (5) wird die Anzahl der Punkte, welche die Entfernung x vom Ausgangspunkte der Bewegung erreichen oder überschreiten, durch

$$N e^{-\frac{\pi \rho^2}{\lambda^3} x}$$

dargestellt, und dem entsprechend die Anzahl, welche die Entfernung $x + dx$ erreichen oder überschreiten, durch

$$N e^{-\frac{\pi \rho^2}{\lambda^3} (x + dx)} = N e^{-\frac{\pi \rho^2}{\lambda^3} x} \left(1 - \frac{\pi \rho^2}{\lambda^3} dx \right).$$

Die Differenz dieser beiden Ausdrücke, nämlich

$$N e^{-\frac{\pi \rho^2}{\lambda^3} x} \cdot \frac{\pi \rho^2}{\lambda^3} dx$$

stellt die Anzahl derjenigen Punkte dar, welche auf der Strecke von x zu $x + dx$ aufgefangen werden. Der Weg, welchen diese Punkte zurückgelegt haben, ist, wenn wir unendlich kleine Abweichungen vernachlässigen, gleich x zu setzen, und mit dieser Länge müssen wir also den vorigen Ausdruck multipliciren, um eines der vorher erwähnten Producte zu erhalten, nämlich:

$$N e^{-\frac{\pi \rho^2}{\lambda^3} x} \cdot \frac{\pi \rho^2}{\lambda^3} x dx.$$

Wenn man nun von allen Producten dieser Art, welche den verschiedenen Schichten von der Dicke dx entsprechen, die Summe bilden soll, so muss dieses natürlich im vorliegenden Falle, wo die Schichten unendlich dünn sind, durch Integration geschehen. Man hat also die vorige Formel von $x = 0$ bis $x = \infty$ zu integriren, wodurch folgender Ausdruck entsteht:

$$N \frac{\lambda^3}{\pi \rho^2}.$$

Diesen Ausdruck braucht man nur noch durch N zu dividiren,

um die gesuchte mittlere Weglänge zu bekommen. Nennt man diese l' , so lautet die Gleichung:

$$(6) \quad l' = \frac{\lambda^3}{\pi \rho^2}.$$

In dem Falle, wo nicht bloss Ein Molecül in Bewegung ist, während alle anderen sich in Ruhe befinden, sondern wo alle Molecüle sich gleich schnell bewegen, ist die mittlere Weglänge, wie oben erwähnt, im Verhältnisse von $\frac{2}{4} : 1$ kleiner als im vorher betrachteten. Man erhält also, wenn man für diesen Fall das einfache Zeichen l wählt:

$$(7) \quad l = \frac{2}{4} \frac{\lambda^3}{\pi \rho^2}.$$

Wenn man diese Gleichung in folgender Form schreibt:

$$(7 a) \quad \frac{l}{\rho} = \frac{\lambda^3}{\frac{4}{3} \pi \rho^3},$$

so ergibt sich daraus ein einfacher Satz. Aus der Art, wie wir die Dichtigkeit bestimmt haben, folgt, dass der Theil des gegebenen Raumes, welcher von den Wirkungssphären der Molecüle ausgefüllt wird, sich zum ganzen gegebenen Raume verhält, wie Eine Wirkungssphäre zu einem Würfel von der Seite λ , also wie

$$\frac{4}{3} \pi \rho^3 : \lambda^3.$$

Demnach lässt sich die Bedeutung der vorigen Gleichung folgendermaassen aussprechen. *Die mittlere Weglänge eines Molecüls verhält sich zum Radius der Wirkungssphären, wie der von dem Gase im Ganzen eingenommene Raum zu dem Theile des Raumes, welcher von den Wirkungssphären der Molecüle wirklich ausgefüllt wird*¹⁾.

¹⁾ [Ich will hierbei in Erinnerung bringen, dass wir unter *Wirkungssphäre* der obigen Definition gemäss eine um den Schwerpunkt des Molecüles geschlagene Kugel zu verstehen haben, bis zu deren Oberfläche der Schwerpunkt eines anderen Molecüles sich ihm nähern kann, bevor ein Abprallen eintritt. Will man die Molecüle mit elastischen Kugeln vergleichen, welche sich soweit einander nähern können, bis ihre Oberflächen sich berühren, so ist der Radius einer solchen Kugel nur halb so gross, wie der Radius unserer Wirkungssphäre. Diesen Unterschied muss man berücksichtigen, wenn man den Satz auf solche elastische Kugeln anwenden will. 1866.]

7. Um ein bestimmtes Zahlenbeispiel zu haben, wollen wir einmal in runder Zahl annehmen, die Wirkungssphären der Molecüle seien so klein, dass nur ein Tausendstel des von dem Gase eingenommenen Raumes von den Wirkungssphären wirklich ausgefüllt werde, und der ganze übrige Theil des Raumes für die Bewegung frei sei.

Für diesen Fall hat man:

$$\frac{\lambda^3}{\frac{4}{3}\pi\varrho^3} = 1000,$$

woraus folgt:

$$(8) \quad \frac{\lambda}{\varrho} = 16,12.$$

Durch Anwendung dieses Werthes erhält man aus den Gleichungen (6) und (7):

$$(9) \quad v = 1333 \varrho = 83 \lambda$$

$$(10) \quad l = 1000 \varrho = 62 \lambda.$$

Die ersten Ausdrücke in beiden Gleichungen zeigen, dass unter der gemachten Annahme der mittlere Weg im Verhältnisse zum Radius der Wirkungssphären eine bedeutende Länge hat, und dass daher, soweit es auf den Einfluss dieses Umstandes ankommt, das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz schon mit grosser Annäherung für das Gas gelten kann. Durch einige einfache Rechnungen lässt sich nachweisen, dass das Verhältniss von 1000 : 1 selbst für diejenigen Annäherungen, welche Regnault bei den permanenten Gasen gefunden hat, schon vollkommen ausreicht. Man kann daher die als Beispiel angenommene Grösse der Wirkungssphären, obwohl sie willkürlich gewählt ist, wenigstens als eine solche ansehen, die innerhalb der Grenzen der Möglichkeit liegt.

Betrachten wir nun aber dieselbe mittlere Weglänge in der Weise, dass wir sie nicht mit Moleculardimensionen, sondern mit unseren gewöhnlichen Längeneinheiten vergleichen, so erhalten wir ganz andere Verhältnisse. Bei allen physikalischen und chemischen Untersuchungen, bei denen man Gelegenheit hat, über die Grösse und das Gewicht der einzelnen Molecüle Schlüsse zu ziehen, wird man immer darauf hingeführt, dass die Molecüle im Verhältnisse zu allen messbaren Grössen ganz ausserordentlich klein sein müssen, ohne dass man bis jetzt jemals dazu gelangt wäre, auch nach der unteren Seite (für die Kleinheit) eine Grenze

angeben zu können. Man muss daher, wenn eine gewöhnliche Raumeinheit, z. B. ein Litre, unter dem gewöhnlichen atmosphärischen Drucke mit Gas gefüllt ist, annehmen, dass die Anzahl der darin enthaltenen Molecüle sehr gross, und daher der Abstand der Molecüle sehr klein ist. Demgemäss sind auch die vorher für l' und l gefundenen Werthe 83λ und 62λ noch als kleine Grössen zu betrachten.

8. Nachdem wir im Vorstehenden die Länge des *mittleren* Weges bestimmt haben, bleibt uns noch zu untersuchen, wie sich die einzelnen wirklich vorkommenden Wege zum mittleren Wege verhalten.

Zunächst entsteht die Frage, wie sich die Anzahl der Fälle, in welchen der wirkliche Weg kleiner als der mittlere ist, zur Anzahl derer verhält, in welchen er grösser ist. Zur Beantwortung dieser Frage dient die Gleichung (5), in welcher man nur für x den mittleren Weg l' zu setzen braucht, um die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der wirkliche Weg gleich oder grösser als der mittlere ist, zu erhalten. Wendet man hierbei für l' den in (6) gegebenen Ausdruck an, und bezeichnet den betreffenden Werth von W mit W_1 , so kommt:

$$(11) \quad W_1 = e^{-1} = 0,3679,$$

woraus folgt, dass unter N Fällen nur

$$0,3679 N$$

Fälle vorkommen, in welchen der wirkliche Weg gleich oder grösser als der mittlere ist, während in den übrigen

$$0,6321 N$$

Fällen der wirkliche Weg kleiner ist.

Fragt man ferner nach der Anzahl von Fällen, in welchen der wirkliche Weg die zweifache, dreifache etc. Länge des mittleren Weges erreicht oder übertrifft, so kann man dasselbe Verfahren, wie vorher, anwenden. Nennt man die betreffenden Wahrscheinlichkeiten W_2 , W_3 etc., so kommt:

$$(12) \quad \begin{cases} W_2 = e^{-2} \\ W_3 = e^{-3} \\ \text{etc.} \end{cases}$$

Diese Zahlen nehmen offenbar sehr schnell ab, indem z. B.

$$e^{-10} = 0,000045$$

ist, und man sieht daraus, dass, wenn auch einzelne Fälle vorkommen, in welchen ein Molecül einen beträchtlich längeren Weg als den mittleren zurücklegt, diese Fälle doch verhältnissmässig selten sind, und dass in der überwiegenden Mehrzahl von Fällen die wirklichen Wege kleiner oder nur wenig grösser sind, als der oben gefundene kleine Mittelwerth.

9. Wendet man nun diese Resultate auf das äusserlich wahrnehmbare Verhalten der Gase an, wobei vorausgesetzt werden soll, dass ausser den Molecularbewegungen keine anderen, den ganzen Massen gemeinsamen Bewegungen vorkommen, so überzeugt man sich leicht, dass die Theorie, welche die Expansivkraft der Gase aus geradlinigen Bewegungen der Molecüle erklärt, nicht zu dem Schlusse führt, dass zwei aneinander grenzende Gasmassen sich schnell und stürmisch vermischen müssen, sondern dass nur eine verhältnissmässig kleine Anzahl von Molecülen schnell in grössere Entfernungen gelangen kann, während die Hauptmassen sich nur allmählich an den Grenzflächen mischen können.

Demnach ist es erklärlich, weshalb Rauchwolken in ruhiger Luft ihre Gestalt nur langsam verändern. Selbst in bewegter Luft, wenn die Bewegung nur in einem gleichmässigen Strömen der ganzen Masse besteht, können Rauchwolken mit fortgeführt werden, ohne deshalb ihre Gestalt schnell ändern zu müssen. Ebenso einfach erklären sich auch die beiden anderen von Buys-Ballot angeführten Thatsachen. Die von ihm bei einer derselben gemachte Bemerkung, dass die Gastheilchen das Zimmer in einer einzigen Secunde hunderte Male durchlaufen müssten, ist der Theorie durchaus fremd. Vielleicht könnte man von einer Stelle, welche in der meiner früheren Abhandlung beigefügten mathematischen Entwicklung vorkommt, sagen, dass sie zu einer solchen Vorstellung Veranlassung gebe. Ich habe nämlich dort vorausgesetzt, dass sich das Gas in einem sehr flachen Gefässe befinde, und habe dann angenommen, dass die Gasmolecüle, ohne sich gegenseitig zu stören, zwischen den beiden grossen parallelen Wänden hin- und herfliegen. Indessen habe ich dort die Annahme mit folgenden Worten eingeleitet: „man kann bei der Bestimmung des Druckes, *statt die Bewegung ganz so zu betrachten, wie sie wirklich stattfindet.*

einige Vereinfachungen einführen,“ und dadurch glaube ich bestimmt genug darauf aufmerksam gemacht zu haben, dass die Annahme nicht dazu dienen sollte, ein Bild von dem wirklichen Vorgange zu geben, sondern nur die dort beabsichtigte Rechnung, deren Resultat dadurch nicht geändert werden konnte, zu erleichtern.

ABHANDLUNG XVI.

Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper.

Poggendorff's Annalen Januarheft 1862, Bd. CXV, S. 1; Philosophical Magazine
4th Ser. Vol. XXIII, p. 417 u. 512.

[Nachdem in der vorstehenden Abhandlung gezeigt war, dass man die einzelnen geradlinig zurückgelegten Wege der Gasmolecüle nur als sehr klein anzusehen hat, war dadurch der Umstand, dass zwei in Berührung stehende Gasmengen sich nur langsam mischen, genügend erklärt. Dagegen wurde ein anderer Umstand von verschiedenen Seiten als noch unerklärt bezeichnet, nämlich das geringe Wärmeleitungsvermögen der Gase.

Man sagte, wenn auch die Molecüle selbst sich nur kurze Strecken bewegten, so müsste doch eine irgendwo im Gase stattfindende grössere Bewegungsgeschwindigkeit dadurch, dass sie bei jedem Zusammenstoss von einem Molecüle auf das andere übergehe, sich so schnell ausbreiten, dass locale Temperaturverschiedenheiten in einer Gasmasse nicht möglich wären. Man führte als Analogon die bekannte Erscheinung an, dass in einer Reihe gleicher elastischer Kugeln eine Bewegung, welche man der ersten mittheilt, sich durch Uebertragung von Kugel zu Kugel schnell weithin fortpflanzen kann, während doch jede Kugel dabei nur einen sehr kleinen Weg durchläuft.

Diesen Vergleich und den darauf gestützten Schluss über die schnelle Ausbreitung der Wärme in gasförmigen Körpern konnte

ich nicht als richtig zugeben, weil bei der Unregelmässigkeit der Bewegungen der Gasmolecüle ganz andere Erscheinungen eintreten müssen, als bei einer Reihe von Kugeln, welche in gerader Linie geordnet sind, und sich Bewegungen mittheilen, die nur in dieser geraden Linie stattfinden.

In anderer Weise war die Wärmeleitung der Gase in einer i. J. 1860 erschienenen sehr schätzbaren Abhandlung von Maxwell¹⁾ betrachtet; indessen war sie hier neben anderen auf die dynamische Theorie der Gase bezüglichen Gegenständen nur kurz behandelt, und gegen die Art der Behandlung glaubte ich bedeutende Einwendungen erheben zu müssen.

Unter diesen Umständen schien es mir zweckmässig, die Wärmeleitung der Gase unter Zugrundelegung der bisher von mir verfochtenen Hypothese über die Molecularbewegungen in gasförmigen Körpern einer näheren mathematischen Betrachtung zu unterwerfen, und ich lasse die so entstandene Abhandlung hier folgen. Dabei glaube ich darauf aufmerksam machen zu dürfen, dass dieselben Principien, welche bei dieser Untersuchung zur Sprache kommen werden, mit gewissen Modificationen auch in vielen anderen Fällen Anwendung finden können, wo es sich darum handelt, die inneren Vorgänge in einer Gasmasse zu bestimmen, und dass insofern die nachfolgende Auseinandersetzung eine über die zunächst gestellte Aufgabe hinausgehende allgemeinere Bedeutung beanspruchen darf. 1866.]

I. Feststellung des zu betrachtenden Falles.

§. 1. Wir denken uns eine Gasmenge zwischen zwei unendlich grossen einander parallelen ebenen Wänden, von denen jede auf einer constanten Temperatur erhalten wird. Wenn die Temperatur der einen Wand höher ist, als die der anderen, so wird mittelst des Gases eine Wärmeleitung von der einen Wand zur anderen stattfinden, indem fortwährend Wärme von der wärmeren Wand in das Gas übergeht, dann innerhalb desselben von Schicht zu Schicht fortgepflanzt und endlich vom Gase wieder an die kältere Wand abgegeben wird. Da wir hier nur diejenige Wärmebewegung betrachten wollen, welche durch Leitung stattfindet, und nicht die, welche durch Strömungen veranlasst werden

¹⁾ *Phil. Mag. 4th Ser. Vol. XIX, p. 19, und Vol. XX, p. 21.*

kann, die im Gase dadurch entstehen, dass die wärmeren Theile des Gases specifisch leichter sind, als die kälteren, und daher jene nach oben und diese nach unten zu strömen suchen, so wollen wir von der Wirkung der Schwere ganz absehen, was ange nähert dem Falle entspricht, wo die beiden begrenzenden Wände horizontal sind, und die wärmere oben ist, weil in diesem Falle ebenfalls keine Strömungen entstehen.

Wenn die beiden Wände längere Zeit auf constanter Temperatur erhalten werden, so tritt zuletzt in dem Gase ein stationärer Zustand ein, bei dem die Temperatur an jeder Stelle unveränderlich, aber an verschiedenen Stellen verschieden ist, und zwar in der Weise, dass in jeder den begrenzenden Wänden parallelen Ebene die Temperatur überall gleich ist, dagegen in der Richtung von der wärmeren Wand zur kälteren die Temperatur nach einem bestimmten Gesetze stetig abnimmt. Zugleich findet dann durch das Gas hindurch ein Wärmestrom von bestimmter unveränderlicher Stärke statt.

Diesen stationären Zustand des Gases wollen wir nun betrachten und den dabei stattfindenden Wärmestrom, welcher durch die Wärmeleitung des Gases verursacht wird, zu bestimmen suchen.

§. 2. Wir denken uns zwischen den beiden Wänden eine auf ihnen senkrecht stehende Gerade gezogen, und nehmen diese als Abscissenaxe, dann ist die Temperatur innerhalb des Gases eine Function der Abscisse x , und wenn wir, um gleich eine bestimmte Anschauung zu gewinnen, voraussetzen, dass die erste Wand, wo die Abscisse ihren kleinsten Werth hat, die wärmere sei, so nimmt die Temperatur innerhalb des Gases mit wachsendem x ab. Die Dichtigkeit des Gases verhält sich umgekehrt, indem für den Gleichgewichtszustand die Dichtigkeit um so grösser sein muss, je niedriger die Temperatur ist; sie ist also eine Function von x , welche mit wachsendem x zunimmt.

Wir setzen nun voraus, dass die Gasmolecüle nach allen Richtungen unregelmässig durcheinander fliegen, und dabei bald hier bald dort zusammenstossen und von einander abprallen; und dass ferner die Bewegungsgeschwindigkeit um so grösser ist, je höher die Temperatur ist. Denken wir uns nun durch den mit Gas gefüllten Raum eine den begrenzenden Wänden parallele Ebene gelegt, so gehen durch diese während der Zeiteinheit eine grosse Anzahl von Molecülen von der negativen zur positiven Seite, und

umgekehrt. Die Molecüle, welche von der negativen zur positiven Seite gehen, haben im Allgemeinen eine grössere Geschwindigkeit als die, welche von der positiven zur negativen Seite gehen, weil an der negativen Seite der Ebene unserer Annahme nach die Temperatur höher und somit die Bewegungsgeschwindigkeit der Molecüle grösser ist, als an der positiven. Die gesammte lebendige Kraft, welche während der Zeiteinheit im positiven Sinne durch die Ebene geht, ist demnach grösser als die, welche im negativen Sinne hindurchgeht, und wir behalten daher, wenn wir gleiche Mengen, welche im entgegengesetzten Sinne hindurchgehen, sich gegenseitig aufheben lassen, noch einen gewissen Ueberschuss an lebendiger Kraft, der im positiven Sinne hindurchgeht. Diese durch die Ebene gehende lebendige Kraft bildet, indem wir lebendige Kraft und Wärme als gleichbedeutend ansehen, den im vorigen Paragraphen erwähnten Wärmestrom, welchen wir Wärmeleitung nennen und im Folgenden zu betrachten haben ¹⁾).

II. Verhalten der von einer unendlich dünnen Schicht ausgesandten Molecüle.

§. 3. Wir wollen damit beginnen, die Art der Bewegungen der einzelnen Molecüle etwas näher zu betrachten.

Wir denken uns zwei auf der x -Axe senkrechte einander unendlich nahe parallele Ebenen gelegt, welche eine unendlich dünne Schicht einschliessen. Da diese Schicht fortwährend in allen Richtungen von Molecülen durchflogen wird, so muss es sich zuweilen treffen, dass zwei Molecüle innerhalb der Schicht zusammenstossen, und dann wieder auseinanderprallen. Diese Molecüle, welche,

¹⁾ Es wird dem Obigen nach bei der Leitung nur diejenige Wärme betrachtet, welche den Molecülen selbst innewohnt, und von einem Molecüle zum anderen nur durch Zusammenstoss übertragen wird. Ausserdem theilen sich die Molecüle noch dadurch Wärme mit, dass jedes Molecül Wärme ausstrahlt, welche sich durch den Aether fortpflanzt und auf ihrem Wege von den anderen Molecülen nach und nach theilweise absorbirt wird. Diese Mittheilung kann man aber bei Stoffen von so geringer Ausstrahlung und Absorption, wie die Gase sind, wohl kaum mit zur Leitung rechnen, da sie bei den langen Wegen, welche die Wärmestrahlen durchlaufen können, ohne absorbirt zu werden, einen wesentlich anderen Charakter hat. Jedenfalls wird es erlaubt sein, die eine Art von Wärmebewegung für sich allein zu betrachten, und wir wollen daher im Folgenden das Wort *Wärmeleitung* stets in diesem Sinne gebrauchen.

nachdem sie durch den Zusammenstoss ihre früheren Bewegungen verloren haben, mit veränderten Bewegungen wieder aus der Schicht heraustreten, wollen wir kurz *die von der Schicht ausgesandten Molecüle* nennen, und deren Bewegungen wollen wir jetzt ins Auge fassen.

Diese Bewegungen sind unter einander sehr verschieden, und zwar müssen wir unter den vorkommenden Verschiedenheiten zwei Arten unterscheiden, welche durch zwei von einander unabhängige Ursachen veranlasst werden, und daher auch getrennt betrachtet werden können. Die eine Art besteht aus jenen unregelmässigen Verschiedenheiten, welche bei den Molecularbewegungen, die wir Wärme nennen, immer herrschen, und daher auch dann stattfinden würden, wenn das Gas überall gleiche Temperatur und Dichtigkeit hätte. Sie haben ihren Grund in mancherlei zufälligen Ungleichheiten, welche bei den einzelnen Zusammenstössen vorkommen, und wir wollen sie die *zufälligen* Verschiedenheiten nennen. Die andere Art von Verschiedenheiten ist dadurch bedingt, dass die Temperatur und Dichtigkeit des Gases nicht überall gleich ist. Diese Verschiedenheiten hängen in bestimmter Weise von den Gesetzen ab, denen die in dem Gase stattfindenden Temperatur- und Dichtigkeitsunterschiede unterworfen sind, und wir wollen sie daher die *gesetzmässigen* Verschiedenheiten nennen.

Die letzteren sind es, welche bei der Wärmeleitung vorzugsweise in Betracht kommen, und auf sie wollen wir daher zunächst unsere Aufmerksamkeit richten.

Die Ursache ihrer Entstehung beruht im vorliegenden Falle darauf, dass von zwei Molecülen, welche in der Schicht zusammentreffen, wenn sie von verschiedenen Seiten in die Schicht eingetreten sind, im Allgemeinen das von der wärmeren Seite kommende Molecül eine grössere Geschwindigkeit hat, als das von der kälteren Seite kommende. Die Grösse dieses Unterschiedes hängt davon ab, wie weit die Stellen, wo die betreffenden Molecüle ihre Bewegungen begonnen haben, von der betrachteten Schicht entfernt sind, und da die Wege, welche die Molecüle zwischen je zwei Zusammenstössen zurücklegen, im Allgemeinen nur sehr klein sind, so kann auch dieser Unterschied nur klein sein, in der Weise, dass wir den Mittelwerth dieses Unterschiedes als eine Grösse von derselben Ordnung, wie die mittlere Weglänge der Molecüle betrachten können. Wir müssen nun festzustellen suchen, welchen Ein-

fluss dieser *vor* den Stößen stattfindende Unterschied auf die Bewegungen *nach* den Stößen ausübt.

§. 4. Das Verhalten zweier Molecüle beim Zusammenstosse ist nicht in allen Beziehungen dasselbe, wie das zweier elastischer Kugeln, indessen kann man doch in vielen Beziehungen einen nützlichen Einblick in das Verhalten der Molecüle gewinnen, wenn man von der Betrachtung elastischer Kugeln ausgeht. Die gegenseitige Einwirkung zweier elastischer Kugeln beim Zusammenstosse ist in recht übersichtlicher Weise in der oben erwähnten Abhandlung von Maxwell zusammengestellt. Ich will hier nur einige Sätze, welche auch sonst als hinlänglich bekannt zu betrachten sind, anführen.

Wenn zwei gleiche elastische Kugeln mit gleicher Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung fliegen, und zwar so, dass ihre Mittelpunkte sich in derselben Geraden bewegen, und die Kugeln daher central zusammenstossen, so prallen sie in der Weise von einander ab, dass jede Kugel mit gleicher Geschwindigkeit nach der Richtung zurückfliegt, aus der sie gekommen ist. Bewegen sich die Kugeln aber vor dem Stosse zwar in entgegengesetzter Richtung, aber so, dass die Wege ihrer Mittelpunkte nicht in derselben Geraden, sondern in zwei parallelen Geraden liegen, und dass folglich die Kugeln excentrisch zusammenstossen, so prallen sie zwar wieder mit gleichen Geschwindigkeiten auseinander, und die Centra bewegen sich wieder nach entgegengesetzten Seiten in zwei parallelen Geraden, aber die Richtung dieser Geraden ist nicht dieselbe, wie die Richtung derjenigen Geraden, in welchen sich die Centra vor dem Stosse bewegten. Die neue Richtung hängt von der Lage ab, welche der Punct des Zusammentreffens in den beiden Oberflächen hat, und da die Kugeln in unendlich vielen verschiedenen Puncten ihrer Oberflächen zusammentreffen können, so findet auch in den Richtungen des Auseinanderprallens eine unendliche Mannichfaltigkeit statt, und es lässt sich leicht beweisen, dass *jede mögliche Richtung im Raume für die Bewegungen der Kugeln nach dem Stosse gleich wahrscheinlich ist.*

Sei nun allgemein angenommen, die beiden gleichen Kugeln bewegen sich vor dem Stosse *mit beliebigen Geschwindigkeiten nach beliebigen Richtungen.* Dann zerlegen wir uns die Bewegung jeder Kugel in zwei Componenten. Als erste Componente nehmen

wir die Bewegung des gemeinsamen Schwerpunctes beider Kugeln, dann ist die zweite Componente die relative Bewegung der betreffenden Kugel gegen den gemeinsamen Schwerpunct. Die erstere Bewegung ist für beide Kugeln gleich gross und gleich gerichtet, die letztere für beide Kugeln gleich gross und entgegengesetzt. Die erstere wird durch den Stoss nicht geändert; die letztere dagegen wird gerade in derselben Weise geändert, als ob sie allein vorhanden wäre und die gemeinsame Bewegung gar nicht stattfände. In Bezug auf sie gilt dasselbe, was vorher von dem Falle gesagt wurde, wo zwei Kugeln sich in parallelen Geraden gegen einander bewegen und durch den Stoss je nach dem Puncte des Zusammentreffens verschiedene Richtungen annehmen können. Hieraus sieht man, in wie weit bei unregelmässig zusammenstossenden Kugeln die Bewegungen nach den Stössen von denen vor den Stössen abhängen, und in wie weit sie von ihnen unabhängig sind. *Die Bewegung jeder Kugel besteht aus zwei Componenten, von denen die erste nach Grösse und Richtung durch die Bewegungen vor dem Stosse vollständig bestimmt ist, und die zweite ebenfalls eine bestimmte Grösse hat, aber unendlich viele verschiedene Richtungen haben kann, und zwar so, dass jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist* ¹⁾.

¹⁾ Aus diesem Resultate sieht man recht deutlich, wie sehr man von der Wirklichkeit abweicht, wenn man, wie es Jochmann und Hoppe gethan haben, bei einer angenäherten Betrachtung nur den centralen Stoss berücksichtigt, indem man dadurch statt der unendlich vielen verschiedenen Richtungen, welche nach dem Stosse stattfinden können, nur eine bestimmte Richtung erhält, welche für die Fortpflanzung der lebendigen Kraft gerade besonders günstig ist.

[Ich habe hier und in der oben nur abgekürzt wiedergegebenen Einleitung zu dieser Abhandlung die Ansicht ausgesprochen, der Schluss von Jochmann und Hoppe, dass nach der neuen Gastheorie die Wärme sich in einem Gase so schnell ausbreiten müsste, dass locale Temperaturdifferenzen in ihm nicht möglich wären, sei dadurch veranlasst, dass sie den wirklich stattfindenden Fall, wo die Molecüle sich unregelmässig nach allen Richtungen bewegen, und demnach auch in den verschiedensten Weisen zusammenstossen, durch den einfachen Fall ersetzt haben, wo nur Bewegung nach bestimmter Richtung und nur gerader und centraler Zusammenstoss vorkommt. In einem bald nach dem Erscheinen meiner Abhandlung veröffentlichten Aufsätze von Stefan: „Bemerkungen zur Theorie der Gase“ (Sitzungsberichte der Wiener Academie, Januar 1863, und Zeitschrift für Math. und Phys., Bd. VII, S. 855) äussert sich der Verf. im Anfange in der Weise, als wolle er jene Ansicht widerlegen und zeigen, dass man

§. 5. Indem wir dieses Resultat auf die unter den Molecülen stattfindenden Zusammenstösse anwenden, können wir annehmen, dass auch hier von den Bewegungen, welche zwei zusammenstossende Molecüle vor dem Stosse haben, nur der den beiden Molecülen gemeinsame Theil, nämlich die Bewegung des gemeinsamen Schwerpunktes, nach Grösse und Richtung ungeändert bleibt, während die zweite Componente der Bewegungen ihre Richtung in so verschiedenen Weisen ändern kann, dass für sie jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist.

Betrachten wir nun die ganze Menge der Molecüle, welche während einer Zeiteinheit in der in §. 3 besprochenen unendlich dünnen Schicht zusammenstossen, so ist von den Bewegungen, welche dieselben vor den Stössen haben, schon in §. 3 die Rede gewesen. Es sind nämlich unter diesen Bewegungen alle möglichen Richtungen vertreten, aber die Molecüle, welche von der

auch bei der Vorstellung regulärer Bewegungen (nämlich wenn man nur Molecüle betrachtet, welche sich in bestimmter Richtung vorwärts und rückwärts bewegen und so zusammenstossen, dass immer wieder Bewegungen in dieser Richtung entstehen) zu meinem Resultate des geringen Wärmeleitungsvermögens der Gase gelangen könne. Der weitere Verlauf seines Aufsatzes weicht aber von dieser Ankündigung bedeutend ab.

Nach einigen Auseinandersetzungen, welche ich hier übergehen kann, weil sie durch seine eigenen gleich folgenden Aussprüche erledigt werden, geht er etwas näher darauf ein, zu betrachten, wie sich unter der Voraussetzung regulärer Bewegungen ein Ueberschuss von lebendiger Kraft, welcher in einer Schicht einer Gasmasse vorhanden wäre, von Schicht zu Schicht mittheilen müsste, (wobei er sich die Schichten horizontal denkt, und die oberste als die wärmste annimmt). Diese Betrachtung schliesst er mit den Worten: „Unter dieser Voraussetzung ist daher auch die Bildung eines beharrenden Wärmestromes auf die Art, wie wir sie aus der Erfahrung kennen, nämlich mit gleichmässig von oben nach unten abnehmenden Temperaturen, unmöglich.“ Darauf fährt er fort: „Ganz anders gestaltet sich jedoch die Sache, wenn die Bewegungen der Molecüle unregelmässig geschehen, wenn alle möglichen Bewegungsrichtungen vorkommen und, was wesentlich ist, wenn diese Unregelmässigkeit der Bewegungen darin ihren Grund hat dass die Zusammenstösse der Molecüle keine geraden, centralen sind.“ Mit Hilfe dieser unregelmässigen Bewegungen findet er dann eine bessere Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Stefan gelangt also schliesslich zu derselben Ansicht, wie ich, und ich kann daher in dem Ergebnisse seines Aufsatzes nur eine Bestätigung meiner auf diesen Punct bezüglichen Aussprüche finden. 1866.]

wärmeren Seite herkommen, haben im Allgemeinen etwas grössere Geschwindigkeiten, als die von der kälteren Seite kommenden. Da nach unserer Annahme die Temperatur mit wachsendem x abnimmt, so ist die wärmere Seite die negative, d. h. die, wo x kleinere Werthe hat als in der Schicht, und es haben also die Molecüle, welche von der negativen zur positiven Seite gehen, im Allgemeinen grössere Geschwindigkeiten als die, welche von der positiven zur negativen Seite gehen, so dass, wenn man die Bewegungen aller zusammenstossenden Molecüle zusammensetzen würde, man eine gewisse kleine Bewegungsgrösse nach der positiven x -Richtung erhalten würde.

Diese gemeinsame Bewegungsgrösse bleibt nun durch die Stösse ungeändert. Im Uebrigen findet aber eine vollständige Aenderung der Bewegungsrichtungen statt, in dem Sinne, dass die Molecüle ohne Unterschied nach allen Richtungen gesandt werden. Wenn daher auch vor den Stössen eine ungleiche Bethheiligung der verschiedenen Richtungen an der Bewegung stattfand, indem für gewisse Richtungen die Anzahl der dahin gehenden Molecüle oder ihre Geschwindigkeiten andere waren als für andere Richtungen, so muss man annehmen, dass dieses durch die Stösse soweit ausgeglichen wird, dass ausser der Gesamtbewegung nach der positiven x -Richtung kein Unterschied der Richtungen übrig bleibt, sondern alle Richtungen in gleicher Weise unter den neuen Bewegungen vertreten sind.

Hiernach ist es, wenn man nicht die Geschwindigkeiten der *einzelnen* Molecüle betrachten will, sondern sich damit begnügt, für jede Richtung die *mittlere* Geschwindigkeit zu kennen, leicht, den Bewegungszustand der von der Schicht ausgesandten Molecüle auf bestimmte Weise darzustellen. Man denke sich nämlich zuerst, dass die Molecüle sich nach allen Richtungen in gleicher Weise bewegen, so dass nach allen Richtungen gleich viel Molecüle gehen, und alle gleiche Geschwindigkeit haben, und dann denke man sich zu allen diesen Bewegungen noch eine kleine, für alle Molecüle gleiche Componente nach der positiven x -Richtung hinzugefügt. Dadurch werden die Richtungen und Geschwindigkeiten der Bewegungen etwas geändert, und das so veränderte Bewegungssystem stellt die Bewegungen der von der Schicht ausgesandten Molecüle dar¹⁾.

¹⁾ Maxwell hat in seiner oben erwähnten Abhandlung (*Phil. Mag.*

§. 6. Dieses Bewegungssystem können wir in folgender Weise mathematisch bestimmen.

Die Geschwindigkeit, welche sämtliche Molecüle vor jener Veränderung haben, heisse A . Die hinzuzufügende Geschwindigkeitscomponente nach der positiven x -Richtung kann nach dem oben Gesagten nur eine sehr kleine Grösse sein, von der Ordnung der mittleren Weglänge der Molecüle. Da diese letztere von der Dichtigkeit des Gases abhängt, so ist sie nicht an allen Punkten der von uns betrachteten Gasmasse gleich gross, und es ist daher für das Folgende zweckmässig, statt dieser veränderlichen Grösse eine solche einzuführen, die für jedes Gas einen bestimmten Werth hat. Dazu nehmen wir für jedes Gas einen gewissen Zustand als *Normalzustand* an, z. B. den, wenn das Gas unter dem Drucke von einer Atmosphäre steht und durchweg die Temperatur des Gefrierpunktes hat. Die für diesen Zustand geltende mittlere Weglänge wollen wir die *normale mittlere Weglänge* nennen und mit ε bezeichnen. Dann können wir die vorher erwähnte Geschwindigkeitscomponente als eine Grösse von der Ordnung ε ansehen und wollen sie demgemäss mit $p\varepsilon$ bezeichnen.

Wir betrachten nun irgend ein Molecül, dessen Bewegungsrichtung mit der x -Axe den Winkel α bilde. Da von dem Winkel, welchen die Bewegungsrichtung eines Molecüls mit der x -Axe bildet, im Folgenden gewöhnlich nur der Cosinus vorkommt, so wollen wir diesen der Kürze wegen einfach den *Cosinus des Molecüls* nennen und durch einen einzelnen Buchstaben bezeichnen, welcher im vorliegenden Falle λ sei. Wenn nun dem Molecül noch die Geschwindigkeitscomponente $p\varepsilon$ nach der positiven x -Richtung mitgetheilt wird, so wird dadurch seine Geschwindigkeit und sein Cosinus geändert, und wir wollen die veränderten Werthe, welche an die Stellen von A und λ treten, mit U und μ bezeichnen. Dann haben wir zur Bestimmung dieser beiden Grössen die Gleichungen:

$$(1) \quad U\mu = A\lambda + p\varepsilon$$

$$(2) \quad U^2 = A^2 + 2\lambda A p\varepsilon + p^2\varepsilon^2.$$

Vol. XX) bei der Bestimmung der Wärmeleitung den Umstand, dass die von einer Schicht ausgesandten Molecüle einen Ueberschuss an positiver Bewegungsgrösse haben, nicht berücksichtigt, sondern hat in seinen Rechnungen stillschweigend vorausgesetzt, dass die Molecüle nach allen Richtungen in gleicher Weise ausgesandt werden.

Setzt man nun in die zweite Gleichung für λA den aus der ersten Gleichung hervorgehenden Werth $U\mu - p\varepsilon$, so kommt:

$$U^2 = A^2 + 2\mu U p\varepsilon - p^2\varepsilon^2.$$

Löst man diese Gleichung nach U auf, so erhält man zwei Werthe, einen positiven und einen negativen, von denen man selbstverständlich den positiven nehmen muss, welcher lautet:

$$(3) \quad U = p\mu\varepsilon + \sqrt{A^2 - p^2(1 - \mu^2)\varepsilon^2}.$$

Bezeichnet man den speciellen Werth von U , welcher für $\mu = 0$ gilt, mit u , also:

$$(4) \quad u = \sqrt{A^2 - p^2\varepsilon^2},$$

so geht die vorige Gleichung über in:

$$(5) \quad U = p\mu\varepsilon + \sqrt{u^2 + p^2\mu^2\varepsilon^2},$$

und wenn man diesen Ausdruck nach $\mu\varepsilon$ entwickelt, so erhält man folgende Gleichung, welche die Abhängigkeit der Geschwindigkeit U von dem Cosinus μ auf bequeme Weise darstellt:

$$(1) \quad U = u + p\mu\varepsilon + \frac{1}{2}\frac{p^2}{u}\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.}$$

Die hierin vorkommenden Grössen u und p können in verschiedenen Schichten verschiedene Werthe haben, und sind somit als Functionen von x anzusehen.

Was nun die Vertheilung der Molecüle unter die verschiedenen Bewegungsrichtungen anbetrifft, so sieht man leicht, dass, wenn das ursprüngliche Bewegungssystem ¹⁾ der Art war, dass nach allen Richtungen gleich viele Molecüle gingen, dieses in dem veränderten Bewegungssysteme nicht mehr der Fall sein kann, sondern, dass nach den Richtungen, für welche μ positiv ist, mehr Molecüle gehen müssen, als nach denjenigen, für welche μ negativ ist.

Um diese Veränderung ausdrücken zu können, gehen wir von der Betrachtung jenes ursprünglichen Bewegungssystemes aus, und bestimmen die Anzahl der Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der x -Axe Winkel bilden, die zwischen zwei unendlich wenig verschiedenen Werthen α und $\alpha + d\alpha$ liegen. Dazu denken wir uns eine Kugelfläche mit dem Radius 1 beschrieben, nehmen den Punkt, wo dieselbe von einer vom Mittelpunkte aus nach

¹⁾ [Nämlich das Bewegungssystem, zu welchem die kleine nach der positiven x -Richtung gehende Componente noch nicht hinzugefügt ist. 1866.]

der positiven x -Richtung gezogenen Geraden geschnitten wird, als Pol, und schlagen um diesen auf der Kugelfläche mit den Bogenradien α und $\alpha + d\alpha$ zwei Kreise, welche eine unendlich schmale Zone zwischen sich einschliessen. Dann wird die Anzahl der Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der x -Axe Winkel zwischen α und $\alpha + d\alpha$ bilden, als Bruchtheil der ganzen Anzahl, welche nach allen möglichen Richtungen gehen, durch dieselbe Zahl dargestellt, welche den Flächeninhalt der eben beschriebenen Kugelzone als Bruchtheil der ganzen Kugelfläche darstellt, also durch

$$\frac{2\pi \sin \alpha d\alpha}{4\pi} \text{ oder } \frac{1}{2} \sin \alpha d\alpha.$$

Da nun $\sin \alpha d\alpha = -d \cos \alpha = -d\lambda$ ist, so kann man auch sagen: die Anzahl der Molecüle, deren Cosinus zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, wird als Bruchtheil der ganzen Anzahl durch

$$\frac{1}{2} d\lambda$$

dargestellt.

Um in dem veränderten Bewegungssysteme in entsprechender Weise die Anzahl der Molecüle auszudrücken, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, müssen wir den vorigen Ausdruck durch Hinzufügung eines Factors modificiren, welcher von μ abhängig ist. Nennen wir diesen Factor H , so lautet der neue Ausdruck:

$$\frac{1}{2} H d\mu.$$

Die Bestimmung des Factors H kann auf folgende Weise geschehen. Da der Cosinus λ durch Hinzufügung der Geschwindigkeitscomponente $p\varepsilon$ in μ , und entsprechend der Cosinus $\lambda + d\lambda$ in $\mu + d\mu$ verändert wird, so gilt für die Molecüle, deren Cosinus nach der Veränderung zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, dieselbe Zahl, wie für die, deren Cosinus vor der Veränderung zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ lagen, und wir können daher setzen:

$$\frac{1}{2} H d\mu = \frac{1}{2} d\lambda,$$

woraus folgt:

$$(6) \quad H = \frac{d\lambda}{d\mu}.$$

Nun ist nach Gleichung (1):

$$\lambda = \frac{U\mu}{A} - \frac{p\varepsilon}{A}$$

und wir erhalten also, da A , p und ε von μ unabhängig sind:

$$(7) \quad H = \frac{1}{A} \cdot \frac{d(U\mu)}{d\mu}$$

Setzen wir hierin für U die in (I.) gegebene Reihe und bezeichnen den Bruch $\frac{u}{A}$ mit h , so erhalten wir:

$$(II) \quad H = h \left(1 + 2 \frac{p}{u} \mu \varepsilon + \frac{2}{3} \frac{p^2}{u^2} \mu^2 \varepsilon^2 + \text{etc.} \right).$$

Der Factor h ist von 1 nur um eine Grösse verschieden, die in Bezug auf ε von zweiter Ordnung ist. Setzt man nämlich gemäss der Gleichung (4) für A den Werth $\sqrt{u^2 + p^2 \varepsilon^2}$, so kommt:

$$(8) \quad h = \frac{u}{\sqrt{u^2 + p^2 \varepsilon^2}} = 1 - \frac{1}{2} \frac{p^2}{u^2} \varepsilon^2 + \text{etc.}$$

Durch die Gleichungen (I.) und (II.) ist das Bewegungssystem, welches aus dem ganz regelmässigen, in welchem nach allen Richtungen gleich viele Molecüle gehen und alle Geschwindigkeiten gleich sind, durch Hinzufügung der gemeinsamen Geschwindigkeitscomponente $p\varepsilon$ entsteht, vollständig bestimmt.

§. 7. Das so bestimmte Bewegungssystem entspricht den Bewegungen der von einer Schicht ausgesandten Molecüle, sofern man nur die *gesetzmässigen* Verschiedenheiten berücksichtigt. Um die wirklich stattfindenden Bewegungen zu erhalten, müsste man auch die in §. 3 erwähnten *zufälligen* Verschiedenheiten noch in Betracht ziehen.

Dieses ist natürlich in der Weise, dass dadurch die Bewegung jedes einzelnen Molecüls bestimmt würde, nicht möglich, aber für eine *grosse Menge* von Molecülen kann man nach den Regeln der Wahrscheinlichkeit gewisse Sätze aufstellen. Maxwell hat auf diese Weise eine Formel abgeleitet, welche die Art, wie die verschiedenen vorkommenden Geschwindigkeiten unter die Molecüle vertheilt sind, darstellen soll. Für unseren gegenwärtigen Zweck ist es aber nicht nothwendig, hierauf einzugehen, sondern es genügt, wenn zugegeben wird, dass die zufälligen Verschiedenheiten nach allen Richtungen in gleicher Weise stattfinden, und dass daher bei einer Gasmasse, deren Temperatur und Dichtigkeit durchweg gleich ist, nach allen Richtungen gleich viel Molecüle gehen, und die mittlere Geschwindigkeit nach allen Richtungen dieselbe ist.

In diesem Falle ist nämlich leicht zu übersehen, dass die zufälligen Verschiedenheiten nichts dazu beitragen können, dass durch eine gegebene Ebene mehr lebendige Kraft in einer Richtung, als in der entgegengesetzten, geht, da sie, welches auch ihre Wirkungen im Einzelnen seien, jedenfalls nach beiden Seiten in gleicher Weise wirken. Wir können daher bei der Ableitung der allgemeinen Formeln von den zufälligen Verschiedenheiten ganz absehen. Nur bei der numerischen Berechnung kommen sie in Betracht, denn für diese muss man, wenn die Geschwindigkeiten und die von ihnen abhängigen Grössen, welche in der Formel durch bestimmte Buchstaben dargestellt sind, in der Wirklichkeit verschiedene Werthe haben, diejenigen Mittelwerthe berechnen, welche die verschiedenen wirklich vorkommenden Werthe in richtiger Weise vertreten, und zur Berechnung dieser Mittelwerthe muss die Art, wie die einzelnen Werthe vertheilt sind, bekannt sein.

Indem wir uns vorbehalten, auf den letzten Punct am Schlusse noch einmal zurückzukommen, wollen wir uns für jetzt die Aufgabe stellen, unter der Voraussetzung, dass die durch die Gleichungen (I) und (II.) bestimmten Grössen U und H die wirklichen Bewegungen der von einer Schicht ausgesandten Molecüle darstellen, den Zustand des Gases und insbesondere die durch eine Ebene gehende lebendige Kraft zu bestimmen.

III. Verhalten der in einer unendlich dünnen Schicht gleichzeitig befindlichen Molecüle.

§. 8. Wir denken uns zwei auf der x -Axe senkrechte Ebenen mit den Abscissen x und $x + dx$, wodurch wir wieder, wie in den vorigen Paragraphen, eine unendlich dünne Schicht erhalten; wollen aber jetzt nicht die von dieser Schicht *ausgesandten*, sondern die *gleichzeitig in dieser Schicht befindlichen* Molecüle betrachten.

Wenn das Gas überall gleiche Temperatur und Dichtigkeit hätte, so würden die Bewegungen der Molecüle von der Art sein, dass nach allen Richtungen gleich viel Molecüle gingen und die Geschwindigkeiten gleich wären. In unserem gegenwärtigen Falle aber, wo die Temperatur und Dichtigkeit Functionen von x sind, findet diese Gleichförmigkeit nicht statt.

Um die *Geschwindigkeiten* der Molecüle zu bestimmen, wählen wir irgend eine Richtung, welche mit der x -Axe einen Winkel bil-

det, dessen Cosinus μ ist, und betrachten die Molecüle, welche sich in dieser Richtung bewegen. Ehe ein solches Molecül in unsere unendlich dünne Schicht mit der Abscisse x eintritt, hat es im Allgemeinen seit seinem letzten Zusammenstosse schon einen gewissen Weg durchlaufen. Nennen wir diesen Weg s , so ist die Abscisse des Punctes, wo der letzte Zusammenstoss stattfand, $x - \mu s$, und dadurch ist die Geschwindigkeit des Molecüls bestimmt, indem nach der obigen Annahme die Geschwindigkeit, mit welcher ein Molecül nach einem Zusammenstosse ausgesandt wird, nur von der Abscisse des Stosspunctes und von der Bewegungsrichtung abhängt. Wir haben die Geschwindigkeit oben als Function von x und μ mit U bezeichnet, und demgemäss können wir für diesen Fall, wo das Molecül von einem Puncte mit der Abscisse $x - \mu s$ ausgesandt ist, wenn wir seine Geschwindigkeit mit V bezeichnen, schreiben:

$$(9) \quad V = U - \frac{dU}{dx} \mu s + \frac{1}{2} \frac{d^2 U}{dx^2} \mu^2 s^2 - \text{etc.}$$

Die Weglänge s ist nicht für alle in unserer Schicht befindlichen Molecüle von bestimmter Bewegungsrichtung gleich, und somit sind auch ihre Geschwindigkeiten etwas verschieden. Um die mittlere Geschwindigkeit zu erhalten, muss man die Mittelwerthe von s und s^2 anwenden. Es möge im Folgenden das arithmetische Mittel einer Grösse, welche in den einzelnen vorkommenden Fällen verschiedene Werthe hat, immer dadurch angedeutet werden, dass über das Zeichen, welches die einzelnen Werthe der Grösse darstellt, ein wagerechter Strich gemacht werde, so dass also \bar{V} den Mittelwerth von V und \bar{s} und $\bar{s^2}$ die Mittelwerthe von s und s^2 darstellen. Dann kann man schreiben:

$$(10) \quad \bar{V} = U - \frac{dU}{dx} \bar{\mu s} + \frac{1}{2} \frac{d^2 U}{dx^2} \bar{\mu^2 s^2} - \text{etc.}$$

In diesem Ausdrücke ist zu beachten, dass die Grösse $\bar{s^2}$ nicht gleichbedeutend ist mit $(\bar{s})^2$, sondern besonders bestimmt werden muss. Daraus folgt, dass auch die Mittelwerthe der Potenzen V^2 , V^3 etc. nicht ganz gleich den entsprechenden Potenzen des Mittelwerthes \bar{V} sind. Man muss nämlich, um jene Mittelwerthe zu erhalten, von der Gleichung (9) ausgehend, diese quadriren, cubiren etc., und erst dann für s , s^2 etc. die Mittelwerthe setzen. Dadurch bekommt man:

$$11) \left\{ \begin{array}{l} \bar{V}^2 = U^2 - 2 U \frac{dU}{dx} \mu \bar{s} \\ \quad + \left[U \frac{d^2 U}{dx^2} + \left(\frac{dU}{dx} \right)^2 \right] \mu^2 \bar{s}^2 - \text{etc} \\ \bar{V}^3 = U^3 - 3 U^2 \frac{dU}{dx} \mu \bar{s} \\ \quad + \left[\frac{2}{3} U^3 \frac{d^2 U}{dx^2} + 3 U \left(\frac{dU}{dx} \right)^2 \right] \mu^2 \bar{s}^2 - \text{etc.} \\ \text{etc.} \end{array} \right.$$

Die Abweichungen der Grössen \bar{V}^2 , \bar{V}^3 etc. von den Grössen $(\bar{V})^2$, $(\bar{V})^3$ etc., welche letzteren man erhält, wenn man die Gleichung (10) quadriert, cubirt etc., treten, wie man sieht, erst in den Gliedern ein, welche in Bezug auf die Weglängen s von zweiter Ordnung sind, und da diese Weglängen durchschnittlich sehr kleine Grössen sind, so sind auch die Abweichungen nur sehr klein.

§. 9. Es kommt nun darauf an, die Grösse \bar{s} und \bar{s}^2 näher zu bestimmen.

Dazu wollen wir zuerst untersuchen, wie sich diese Grössen verhalten, wenn die Temperatur und Dichtigkeit der gegebenen Gasmasse durchweg gleich ist, und wollen dann weiter die Modificationen hinzufügen, welche durch die Verschiedenheit der Temperatur und Dichtigkeit veranlasst werden.

Wir betrachten also in einem Gase von durchweg gleicher Temperatur und Dichtigkeit alle zu einer gewissen Zeit in einer Schicht enthaltenen Molecüle, und fragen: wie lang sind die Wege, welche die einzelnen Molecüle von ihren letzten Zusammenstössen bis zu diesem Zeitpunkte zurückgelegt haben. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molecül von seinem letzten Zusammenstosse bis zu dem gewählten Zeitpunkte eine zwischen s und $s + ds$ liegende Weglänge zurückgelegt hat, ist ebenso gross, wie die Wahrscheinlichkeit, dass es von jenem Zeitpunkte bis zum nächsten Zusammenstosse einen Weg von derselben Länge zurücklegen wird, und die letztere Wahrscheinlichkeit lässt sich leicht ausdrücken.

Denken wir uns eine grosse Anzahl von Molecülen, welche, von einem gewissen Zeitpunkte an, sich mit gleicher Geschwindigkeit durch die Gasmasse bewegen, so werden diese bei ihrer Bewegung, das eine früher, das andere später, gegen andere Molecüle

stossen, und wenn s die Anzahl derjenigen Molecüle bedeutet, welche einen Weg s zurücklegen, ohne ein anderes Molecül zu treffen, so muss s mit wachsendem s nach einem bestimmten Gesetze abnehmen. Nennen wir die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molecül auf dem unendlich kleinen Wegstücke ds ein anderes trifft, αds , so müssen von der Anzahl s , welche den Weg s ungehindert zurückgelegt haben, auf dem nächsten Wegelemente ds die Anzahl $s\alpha ds$ aufgefangen werden, und die Abnahme von s wird daher durch folgende Gleichung dargestellt:

$$ds = -s\alpha ds,$$

woraus folgt, wenn wir den Anfangswerth, welchen s für $s = 0$ hat, mit Z bezeichnen:

$$s = Ze^{-\alpha s}.$$

Setzt man diesen Werth von s in das Product $s\alpha ds$ ein, so erhält man für die Anzahl der Molecüle, deren Wege zwischen s und $s + ds$ liegen, den Ausdruck:

$$Ze^{-\alpha s}\alpha ds.$$

Um nun die mittlere Länge aller Wege zu erhalten, brauchen wir den letzten Ausdruck nur mit dem Wege s zu multipliciren, dann von $s = 0$ bis $s = \infty$ zu integriren und das Integral durch die ganze Zahl Z zu dividiren. Das giebt:

$$(12) \quad \bar{s} = \int_0^{\infty} se^{-\alpha s}\alpha ds = \frac{1}{\alpha}.$$

Dieser Werth, welcher seiner Entwicklung nach zunächst als Mittelwerth der Wege gilt, welche die Molecüle von dem betrachteten Zeitpunkte bis zu ihren nächsten Zusammenstössen zurücklegen, kann ohne Weiteres auch auf die Wege angewandt werden, welche die Molecüle seit ihren letzten Zusammenstössen bis zu dem betrachteten Zeitpunkte zurückgelegt haben, da die Wege vor einem bestimmten Zeitpunkte durchschnittlich eben so gross sein müssen als diejenigen nach dem Zeitpunkte.

Denselben Werth $\frac{1}{\alpha}$ erhält man auch, wenn man den Mittelwerth aller während einer gewissen Zeit, zwischen je zwei Zusammenstössen, zurückgelegten Wege sucht. Wenn man nämlich, anstatt die Bewegungen sämmtlicher Molecüle von einem gewissen Zeitpunkte an zu betrachten, und sie bis zu den nächsten Zusam-

menstößen zu verfolgen, die Betrachtung so anstellt, dass man von einer grossen Anzahl von Zusammenstößen ausgeht, und dann die Bewegungen der Molecüle bis zu den nächsten Zusammenstößen verfolgt, so bleiben alle vorhergehenden Schlüsse auch für diesen Fall in unveränderter Weise gültig, und der in (12) gegebene Werth $\frac{1}{\alpha}$ muss daher auch der Mittelwerth dieser Wege sein ¹⁾.

Ganz dem Obigen entsprechend erhält man den Mittelwerth $\overline{s^2}$, wenn man vor der Integration, statt mit s , mit s^2 multiplicirt, und im Uebrigen ebenso verfährt. Dann kommt:

$$(13) \quad \overline{s^2} = \int_0^{\infty} s^2 e^{-\alpha s} \alpha ds = \frac{2}{\alpha^2}.$$

Hieraus ergibt sich zwischen den beiden Mittelwerthen \overline{s} und $\overline{s^2}$ die Beziehung:

$$(14) \quad \overline{s^2} = 2(\overline{s})^2.$$

§. 10. Wir müssen nun untersuchen, wie diese Mittelwerthe sich ändern, wenn das Gas nicht durchweg gleiche Temperatur und Dichtigkeit hat, sondern seine Temperatur und Dichtigkeit Functionen von x sind.

¹⁾ Es kann vielleicht auf den ersten Blick auffällig erscheinen, dass man für die Wege von den letzten Zusammenstößen bis zu einem gewissen Zeitpunkte, oder von diesem Zeitpunkte bis zu den nächsten Zusammenstößen denselben Mittelwerth erhält, wie für die während einer gewissen Zeit in dem Gase zurückgelegten ganzen Wege von einem Zusammenstosse bis zum nächsten. Dabei muss man aber bedenken, dass der Mittelwerth aus allen Wegen, welche während einer gewissen Zeit in dem Gase zwischen je zwei Zusammenstößen zurückgelegt werden, nicht gleichbedeutend ist mit demjenigen Mittelwerthe, den man erhalten würde, wenn man von allen Molecülen, welche sich in einem gewissen Momente gleichzeitig in einer Schicht befinden, die Wege von ihren letzt vorangegangenen bis zu ihren nächstfolgenden Zusammenstößen betrachten wollte. Im letzteren Falle sind nämlich die grossen Wege gegenüber den kleinen stärker vertreten, als im ersteren, denn ein Molecül braucht zu einem grossen Wege mehr Zeit, als zu einem kleinen, und es ist daher für einen gewissen Moment mehr Wahrscheinlichkeit, dass es sich auf einem grossen Wege befindet, als auf einem kleinen, während im ersteren Falle alle im Gase vorkommenden Wege gleich zählen. Wenn man die Rechnung ausführt, so findet man im letzteren Falle einen doppelt so grossen Mittelwerth als im ersteren. Von jenem grösseren Mittelwerthe ist unser oben bestimmter Werth \overline{s} die Hälfte.

Für die Molecüle, welche sich senkrecht zur x -Axe bewegen, und welche also bei ihrer Bewegung die Abscisse nicht ändern, bleiben alle vorhergehenden Betrachtungen gültig. Wenn wir daher die auf diesen Fall bezüglichen Werthe von den allgemeinen Werthen dadurch unterscheiden, dass wir die betreffenden Buchstaben mit dem Index 0 versehen (weil in diesem Falle $\mu = 0$ ist), so können wir schreiben:

$$\bar{s}_0 = \frac{1}{\alpha_0} \text{ und } \bar{s}_0^2 = \frac{2}{\alpha_0^2}.$$

Die Grösse $\frac{1}{\alpha_0}$, welche für diesen bestimmten Fall die mittlere Weglänge darstellt, ist eine Grösse von derselben Ordnung, wie die mit ε bezeichnete *normale* mittlere Weglänge, und wir wollen, um dieses anzudeuten, setzen:

$$(15) \quad \frac{1}{\alpha_0} = c\varepsilon,$$

dann haben wir:

$$(16) \quad \begin{cases} \bar{s}_0 = c\varepsilon \\ \bar{s}_0^2 = 2c^2\varepsilon^2. \end{cases}$$

Für die Molecüle, welche sich nicht senkrecht zur x -Axe bewegen, haben die mittleren Weglängen etwas andere Werthe, was wir dadurch ausdrücken können, dass wir in den vorigen Gleichungen die Coëfficienten c und c^2 durch Grössen ersetzen, die von der Richtung abhängen. Diese Abhängigkeit von der Richtung beruht auf *zwei Umständen*, welche getrennt betrachtet werden können.

Der *erste Umstand* ist der, dass an den Stellen, von wo die Molecüle ausgehen, und in den Schichten, welche sie durchlaufen müssen, ehe sie in unsere Schicht kommen, nicht dieselbe Temperatur und Dichtigkeit herrscht, wie in unserer Schicht. Ist μ der Cosinus des Winkels, den eine zur Betrachtung ausgewählte Bewegungsrichtung mit der x -Axe bildet, so ist für ein Molecül, dessen Weglänge s ist, der Abstand des Ausgangspunktes von unserer unendlich dünnen Schicht gleich μs . Die in diesem Abstände stattfindenden abweichenden Werthe der Temperatur und Dichtigkeit lassen sich in der bekannten Weise durch Reihen darstellen, welche nach ganzen Potenzen von μs fortschreiten. Da nun die Veränderungen, welche die Coëfficienten c und c^2 durch

die Abweichungen der Temperatur und Dichtigkeit erleiden, diesen Abweichungen selbst entsprechen müssen, so können wir schliessen, dass sich die veränderten Coëfficienten durch ähnliche Reihen darstellen lassen, welche aber statt der einzelnen Werthe von s , s^2 etc. die betreffenden Mittelwerthe enthalten. Wir können also schreiben:

$$\bar{s} = \varepsilon (c + a\mu\bar{s} + a'\mu^2\bar{s}^2 + \text{etc.})$$

$$\bar{s}^2 = 2\varepsilon^2 (c^2 + b\mu\bar{s} + \text{etc.}).$$

Setzen wir hierin an der rechten Seite für \bar{s} und \bar{s}^2 die Werthe, welche sich aus eben diesen Gleichungen ergeben, so erhalten wir Reihen, die nach Potenzen von $\mu\varepsilon$ fortschreiten, und welche wir, wenn wir für die zusammengesetzten Coëfficienten der höheren Glieder wieder einfache Zeichen setzen, so schreiben können:

$$(17) \quad \begin{cases} \bar{s} = \varepsilon (c + A\mu\varepsilon + A'\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.}) \\ \bar{s}^2 = 2\varepsilon^2 (c^2 + B\mu\varepsilon + \text{etc.}). \end{cases}$$

Der *zweite* Umstand, welcher auf die mittlere Weglänge Einfluss hat, ist der, dass in jeder einzelnen Schicht, für sich betrachtet, die Molecüle sich nicht nach allen Richtungen in gleicher Weise bewegen, und dass daher die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molecül auf einem Wegelemente ds ein anderes Molecül trifft, an derselben Stelle verschieden ist, je nach den verschiedenen Richtungen, die ds haben kann. Um diesem Umstande Rechnung zu tragen, ersetzen wir in der vorigen Gleichung wieder alle Coëfficienten c , c^2 , A , A' , B durch Grössen, die von der Richtung abhängen. Nun haben wir früher gesehen, dass die Grössen U und H , welche die ungleichen Bewegungen nach verschiedenen Richtungen für die von irgend einer Schicht ausgesandten Molecüle bestimmen, nur in geringem Grade mit μ veränderlich sind, und zwar so, dass sie sich durch Reihen darstellen lassen, welche nach Potenzen von $\mu\varepsilon$ fortschreiten. Daraus kann man schliessen, dass auch die wegen dieser ungleichen Bewegungen modificirten Coëfficienten sich durch solche Reihen darstellen lassen, so dass wir für c setzen können:

$$c + c_1\mu\varepsilon + c_2\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.}$$

und entsprechend für die anderen Coëfficienten. Führen wir diese Reihen in die Gleichungen (17) ein, und ordnen die Ausdrücke nach $\mu\varepsilon$, so erhalten wir für \bar{s} und \bar{s}^2 wieder Reihen, welche nach

Potenzen von $\mu\varepsilon$ fortschreiten, und welche sich von den vorigen nur durch die Coëfficienten der höheren Glieder unterscheiden. Bezeichnen wir diese Coëfficienten durch neue Buchstaben, so lauten die definitiven Ausdrücke, welche wir unter Berücksichtigung beider Umstände erhalten:

$$(18) \quad \begin{cases} \bar{s} = \varepsilon (c + C\mu\varepsilon + C'\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.}) \\ \bar{s}^2 = 2\varepsilon^2 (c^2 + D\mu\varepsilon + \text{etc.}) \end{cases}$$

Es mag übrigens bemerkt werden, dass von den Coëfficienten dieser Reihen im Folgenden nur c wirklich gebraucht wird, und die höheren Glieder, wo sie vorkommen, nur der grösseren Vollständigkeit wegen hinzugefügt sind.

§. 11. Diese Ausdrücke von \bar{s} und \bar{s}^2 müssen nun in die Gleichungen (10) und (11) des §. 8 eingesetzt werden. Wenn man dabei zugleich für U die in Gleichung (I.) [§. 6] gegebene Reihe setzt, so erhält man für \bar{V} , \bar{V}^2 , \bar{V}^3 etc. Reihen, welche nach Potenzen von $\mu\varepsilon$ fortschreiten, und welche man, wenn man einige neue Buchstaben einführt, folgendermaassen schreiben kann:

$$(III.) \quad \begin{cases} \bar{V} = u + q\mu\varepsilon + r\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.} \\ \bar{V}^2 = u^2 + 2uq\mu\varepsilon + (2ur + q_1^2)\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.} \\ \bar{V}^3 = u^3 + 3u^2q\mu\varepsilon + 3(u^2r + uq_1^2)\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.} \\ \text{etc.} \end{cases}$$

Die hierin eingeführten Buchstaben q , q_1 und r haben folgende Bedeutungen:

$$(19) \quad \begin{cases} q = p - c \frac{du}{dx} \\ q_1^2 = q^2 + c^2 \left(\frac{du}{dx} \right)^2 \\ r = \frac{1}{2} \frac{p^2}{u} - c \frac{dp}{dx} - C \frac{du}{dx} + c^2 \frac{d^2u}{dx^2} \end{cases}$$

§. 12. Nachdem, auf diese Weise die *Geschwindigkeiten* der Molecüle, welche sich gleichzeitig in einer gewissen Schicht befinden, bestimmt sind, muss noch untersucht werden, *wie die Bewegungen dieser Molecüle unter die verschiedenen Richtungen vertheilt sind.*

Wenn die Bewegungen nach allen Richtungen in gleicher Weise gingen, so würde aus denselben Gründen, welche bei Behandlung der von einer Schicht ausgesandten Molecüle in §. 6 besprochen wurden, die Anzahl derjenigen Molecüle, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, als Bruchtheil der ganzen vorhandenen Anzahl, durch $\frac{1}{2} d\mu$ dargestellt werden. Im gegenwärtigen Falle, wo die Bewegungen nicht nach allen Richtungen in gleicher Weise gehen, sondern nur solche Richtungen, die mit der x -Axe gleiche Winkel bilden, sich unter einander gleich verhalten, wollen wir die Anzahl derjenigen Molecüle, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, als Bruchtheil der ganzen vorhandenen Anzahl, mit $\frac{1}{2} J d\mu$ bezeichnen, worin J eine Function von μ bedeutet. Man kann sich nun durch ähnliche Betrachtungen, wie die, welche in den vorigen Paragraphen angestellt wurden, leicht davon überzeugen, dass die Function J sich durch eine Reihe, die nach Potenzen von $\mu \varepsilon$ fortschreitet, darstellen lassen muss, und man kann sie daher in folgender Form schreiben:

$$(IV.) \quad J = i(1 + q'\mu\varepsilon + r'\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.}),$$

worin i, q', r' etc. von μ unabhängige Grössen sind.

Die Grösse i lässt sich leicht sofort bestimmen. Wenn man den Ausdruck $\frac{1}{2} J d\mu$ von $\mu = -1$ bis $\mu = +1$ integrirt, so umfasst diese Integration alle vorhandenen Molecüle, und der Werth des Integrales muss daher 1 sein. Führt man dieses aus, indem man für J die eben aufgestellte Reihe setzt, so kommt:

$$1 = i(1 + \frac{1}{2} r' \varepsilon^2 + \text{etc.}),$$

und somit:

$$(20) \quad i = 1 - \frac{1}{2} r' \varepsilon^2 + \text{etc.}$$

Die anderen in der Reihe (IV.) vorkommenden Grössen q', r' etc. wollen wir vorläufig unbestimmt lassen, indem sich bald Gelegenheit bieten wird, sie, soweit es nöthig ist, zu bestimmen.

IV. Verhalten der Molecüle, welche während einer Zeiteinheit durch eine gegebene Ebene gehen.

§. 13. Wir wollen unsere Aufmerksamkeit auf irgend eine auf der x -Axe senkrechte Ebene und auf die durch diese Ebene gehenden Molecüle richten. Wählen wir z. B. die Ebene, welche die Abscisse x hat, und welche die erste Grenzebene der in den Paragraphen 8 u. f. betrachteten unendlich dünnen Schicht ist,

so können wir aus dem Verhalten der gleichzeitig in der Schicht befindlichen Molecüle bestimmte Schlüsse über das Verhalten derjenigen Molecüle ziehen, welche während einer gewissen Zeit durch unsere Ebene gehen.

Wir denken uns auf der Ebene ein Stück von der Grösse einer Flächeneinheit abgegrenzt. Der Rauminhalt des Stückes der Schicht, welches diesem Flächenstücke entspricht, wird, wenn dx die Dicke der Schicht ist, durch dx dargestellt, und die Anzahl der Molecüle, welche sich gleichzeitig in diesem Raume befinden, wollen wir mit Ndx bezeichnen, worin N eine sehr grosse Zahl ist, welche von der Dichtigkeit des Gases an der betreffenden Stelle abhängt. Diese Ndx Molecüle bewegen sich nach allen möglichen Richtungen, und die Anzahl derjenigen, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, bildet von jener ganzen Anzahl nach dem vorigen Paragraphen den Bruchtheil $\frac{1}{2} Jd\mu$, und wird somit vollständig dargestellt durch das Product:

$$\frac{1}{2} NJdx d\mu.$$

Um aus dieser Zahl, welche sich auf die gleichzeitig in der Schicht befindlichen Molecüle bezieht, die Anzahl derjenigen Molecüle abzuleiten, welche während einer Zeiteinheit die Schicht durchlaufen, und welche daher auch durch die zur Betrachtung ausgewählte Grenzebene gehen, muss man die Zeit, welche jedes Molecül gebraucht, um die Schicht von der einen Grenzebene bis zur anderen zu durchlaufen, berücksichtigen. Die Länge des Weges von der einen Grenzebene bis zur anderen ist für ein Molecül mit dem Cosinus μ , abgesehen vom Vorzeichen, gleich $\frac{dx}{\mu}$, und die zur Durchlaufung dieses Weges nöthige Zeit ist, wenn V die Geschwindigkeit bedeutet, gleich $\frac{dx}{\mu V}$. Nehmen wir nun vorläufig an, dass alle Molecüle, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, gleiche Geschwindigkeiten haben, und somit auch gleiche Zeit zur Durchlaufung der Schicht gebrauchen, so verhält sich die Anzahl der Molecüle, welche sich gleichzeitig in der Schicht befinden, zu der Anzahl derjenigen, welche die Schicht während der Zeiteinheit durchlaufen, wie jene kleine Zeit zur Zeiteinheit, und man muss daher die erstere Anzahl durch die kleine Zeit dividiren, um die letztere zu bekommen.

Wenden wir dieses auf unseren Fall an, so müssen wir die

Grösse $\frac{1}{2} NJ dx d\mu$ durch $\frac{dx}{\mu V}$ dividiren, und erhalten daher für die Anzahl der Molecüle, welche während der Zeiteinheit durch unsere Flächeneinheit in solchen Richtungen gehen, dass die Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, den Ausdruck:

$$\frac{1}{2} NJ V \mu d\mu.$$

Dabei ist noch zu bemerken, dass der Unterschied des Vorzeichens, der bei diesem Ausdrucke dadurch entsteht, dass der Cosinus μ positiv oder negativ sein kann, einem wesentlichen Unterschiede in der Art des Durchganges entspricht. Wenn μ positiv ist, so gehen die Molecüle von der negativen nach der positiven Seite durch die Ebene, und wenn μ negativ ist, so gehen sie im umgekehrten Sinne hindurch¹⁾.

§. 14. Ehe wir den eben gewonnenen Ausdruck, welcher sich nur auf ein unendlich kleines Intervall des Cosinus μ bezieht, und gleiche Geschwindigkeiten voraussetzt, erweitern, wollen wir noch zwei andere entsprechende Ausdrücke ableiten.

Ein Molecül, welches sich mit der Geschwindigkeit V bewegt, hat, wenn wir seine Masse mit m bezeichnen, die Bewegungsgrösse mV , und das Product $mV\mu$ stellt diejenige Componente der Bewegungsgrösse dar, welche in die x -Richtung fällt, und zwar in dem Sinne, dass ein positiver Werth des Productes dem Falle entspricht, wo die Componente in die positive x -Richtung fällt. Wir wollen daher das Product kurz die positive Bewegungsgrösse des Molecüls nennen. Demnach wird die gesammte positive Bewegungsgrösse der oben betrachteten $\frac{1}{2} NJ V \mu d\mu$ Molecüle, welche durch unsere Ebene gehen, durch

$$\frac{1}{2} m NJ V^2 \mu^2 d\mu$$

dargestellt²⁾.

¹⁾ [Um die Bedeutung dieses Unterschiedes auf einfache Weise festzustellen, kann man sagen: der Ausdruck soll die Anzahl der positiven Durchgänge (d. h. der Durchgänge von der negativen zur positiven Seite) darstellen, und dabei muss ein negativer Durchgang (d. h. ein Durchgang von der positiven zur negativen Seite) negativ zählen. 1866.]

²⁾ [In diesem Ausdrucke fällt der beim vorigen besprochene Unterschied fort, indem dieser Ausdruck positiv bleibt, auch wenn μ negativ wird. Das ist so zu erklären: Der Ausdruck soll positive Bewegungsgrösse darstellen, welche in positiver Richtung durch die Ebene geht.

Ferner wird für ein Molecül von der Masse m und mit der Geschwindigkeit V die lebendige Kraft der Bewegung durch $\frac{1}{2}mV^2$ dargestellt. Wenn das Molecül ausser der fortschreitenden Bewegung, deren Geschwindigkeit V ist, auch noch eine rotirende Bewegung oder eine schwingende Bewegung seiner Bestandtheile besitzt, so ist die gesammte lebendige Kraft grösser als jenes Product. Ich habe in meinem Aufsätze „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen,“ über diese Bewegungen, welche neben der fortschreitenden Bewegung noch stattfinden können, gesprochen, und habe darauf hingewiesen, dass bei einer bestimmten Art von Molecülen zwischen den verschiedenen gleichzeitig stattfindenden Bewegungen durchschnittlich ein bestimmtes Verhältniss obwalten muss, so dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung einen bestimmten aliquoten Theil der ganzen lebendigen Kraft bildet. Wir wollen daher den Durchschnittswerth der ganzen lebendigen Kraft eines Molecüls mit $\frac{1}{2}kmV^2$ bezeichnen, worin k ein Factor ist, der für jede Gasart einen bestimmten Werth hat¹⁾. Demgemäss erhält man für die *lebendige Kraft* jener $\frac{1}{2}NJV\mu d\mu$ Molecüle, welche durch unsere Ebene gehen, den Ausdruck:

$$\frac{1}{2}kmNJV^2\mu d\mu^2).$$

§. 15. Um nun die drei in den beiden vorigen Paragraphen gefundenen Ausdrücke so umzugestalten, dass sie auch gültig bleiben, wenn die Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle nicht gleich sind, brauchen wir nur an die Stelle der Werthe V , V^2

Wird nun μ negativ, so haben wir es mit negativer Bewegungsgrösse zu thun, welche in negativer Richtung durch die Ebene geht, und diese ist wegen der *zweimaligen* Umkehr des Vorzeichens ebenso in Rechnung zu bringen, wie positive Bewegungsgrösse, welche in positiver Richtung hindurchgeht. 1866.]

¹⁾ Wie man diesen Factor mit Hülfe der beiden specifischen Wärmen berechnen kann, habe ich in meiner oben erwähnten früheren Abhandlung gezeigt. Für diejenigen einfachen Gase, welche in Bezug auf ihr Volumen keine Unregelmässigkeit zeigen, und für die zusammengesetzten, welche bei der Verbindung keine Volumverminderung erlitten haben, ist der Factor angenähert gleich $\frac{1}{0,6315}$ oder 1,584. Für die Gase, welche bei der Verbindung eine Volumverminderung erlitten haben, ist er grösser.

²⁾ [Dieser Ausdruck verhält sich in Bezug auf das Vorzeichen so wie der, welcher die Anzahl der Durchgänge darstellt. 1866.]

und V^3 die Mittelwerthe \bar{V} , \bar{V}^2 und \bar{V}^3 zu setzen. Um ferner die Ausdrücke, welche sich nur auf ein unendlich kleines Intervall des Cosinus μ beziehen, auf alle durch die Ebene gehenden Molecüle auszudehnen, müssen wir sie noch von $\mu = -1$ bis $\mu = +1$ integrieren. Dabei wollen wir der Gleichförmigkeit wegen den ersten Ausdruck auch mit m , der Masse eines Molecüls, multipliciren, so dass er statt der Anzahl der Molecüle die Masse derselben darstellt. Führen wir dann zur Abkürzung folgende Zeichen ein: E die Masse, F die positive Bewegungsgrösse und G die lebendige Kraft, welche während der Zeiteinheit in positiver Richtung durch die Flächeneinheit unserer Ebene gehen, so erhalten wir folgende Gleichungen:

$$(V.) \quad \begin{cases} E = \frac{1}{2} m N \int_{-1}^{+1} J \bar{V} \mu d\mu \\ F = \frac{1}{2} m N \int_{-1}^{+1} J \bar{V}^2 \mu^2 d\mu \\ G = \frac{1}{2} k m N \int_{-1}^{+1} J \bar{V}^3 \mu d\mu. \end{cases}$$

Die letzte dieser drei Grössen stellt die im Gase stattfindende Wärmeleitung dar, und sie ist es daher vorzugsweise, um deren Bestimmung es sich im Folgenden handelt. Die beiden anderen Grössen mussten deshalb mit in Betracht gezogen werden, weil sie, wie wir gleich sehen werden, zur Bestimmung jener beitragen.

Setzt man in den drei Gleichungen für \bar{V} , \bar{V}^2 , \bar{V}^3 und J die in (III.) und (IV.) gegebenen Reihen ein, und führt die Integration aus, so kommt:

$$(VI.) \quad \begin{cases} E = \frac{1}{2} m N (q + uq') \varepsilon + X \varepsilon^3 \\ F = \frac{1}{2} m N u^2 + X_1 \varepsilon^3 \\ G = \frac{1}{2} k m N u^3 (3q + uq') \varepsilon + X_2 \varepsilon^3. \end{cases}$$

Die Glieder $X \varepsilon^3$, $X_1 \varepsilon^3$ und $X_2 \varepsilon^3$, in welchen die Factoren X , X_1 und X_2 unbestimmt gelassene Functionen von x bedeuten, sind nur hinzugefügt, um anzudeuten, von welcher Ordnung die Glieder sind, die man noch erhalten würde, wenn man die Rechnung weiter ausführte. Man sieht, dass in allen drei Gleichungen das zweite Glied um zwei Ordnungen höher ist, als das erste,

und wenn wir uns daher bei unseren Resultaten mit einer solchen Annäherung begnügen wollen, dass wir Grössen von der Ordnung ε^2 gegen die Einheit vernachlässigen, was wir unbedenklich thun können, da ε eine sehr kleine Grösse ist, so können wir im Folgenden jene hinzugefügten unbestimmt gelassenen Glieder ganz fortlassen.

Betrachtet man die Ordnung des ersten geltenden Gliedes, so kann es vielleicht auffallen, dass die Grösse F von der nullten Ordnung in Bezug auf ε ist, während E und G von der ersten Ordnung sind. Das erklärt sich aber daraus, dass die Bewegungsgrösse sich in Bezug auf das Vorzeichen anders verhält, wie die Masse und die lebendige Kraft. Die Bewegungsgrösse eines Molecüls, welches in negativer Richtung durch die Ebene geht, ist nämlich an sich negativ, und da sie wegen des Durchganges in negativer Richtung auch noch mit dem negativen Vorzeichen versehen werden muss, so wird sie dadurch wieder positiv, so dass sich die positiven und negativen Durchgänge in diesem Falle nicht, wie in den beiden anderen Fällen, gegenseitig subtrahiren, sondern addiren.

§. 16. In Bezug auf die Grössen E , F und G lassen sich aus der Annahme, dass das Gas sich in einem stationären Zustande befinden soll, sofort folgende Sätze ableiten.

1) *Die Gasmasse, welche durch die Ebene geht, muss Null sein.* Da nämlich die ganze vorhandene Gasmasse zwischen zwei festen Wänden eingeschlossen ist, so müsste, wenn durch eine Zwischenebene Gas in einer Richtung hindurchginge, die Dichtigkeit an der einen Seite der Ebene zunehmen und an der anderen abnehmen, was der Voraussetzung widerspricht.

2) *Die positive Bewegungsgrösse, welche während der Zeiteinheit durch unsere Ebene geht, muss von der Lage der Ebene unabhängig, also in Bezug auf x constant sein.* Denkt man sich nämlich durch irgend zwei parallele Ebenen eine Schicht abgegrenzt, so muss die Bewegungsgrösse, welche durch die eine Ebene in die Schicht eintritt, gleich derjenigen sein, welche durch die andere austritt, weil sonst die in der Schicht vorhandene Bewegungsgrösse sich ändern müsste, was der Bedingung des stationären Zustandes widerspricht.

3) *Die lebendige Kraft, welche während der Zeiteinheit durch die Ebene geht, muss in Bezug auf x constant sein,* aus demselben

Grunde, welcher für die positive Bewegungsgrösse angeführt wurde.

Man kann also folgende drei Bedingungsgleichungen aufstellen:

$$(21) \quad \begin{cases} E = 0 \\ F = \text{Const.} \\ G = \text{Const.}, \end{cases}$$

welche wir nun auf die für E , F und G gewonnenen Ausdrücke anwenden wollen.

Die *erste* Gleichung giebt, wenn wir das Glied $X\varepsilon^3$ vernachlässigen,

$$q + uq' = 0,$$

wodurch die Beziehung zwischen den Coëfficienten q und q' bestimmt ist, nämlich:

$$(22) \quad q' = -\frac{q}{u}.$$

Hierdurch geht die Gleichung (IV.), wenn wir darin zugleich für i den in (20) gegebenen Werth setzen, über in:

$$(VII.) \quad J = 1 - \frac{q}{u}\mu\varepsilon + r'(\mu^2 - \frac{1}{3})\varepsilon^2 + \text{etc.}$$

Die *zweite* der vorigen Gleichungen giebt unter Vernachlässigung von $X_1\varepsilon^2$:

$$(23) \quad Nu^2 = \text{Const.}$$

Durch N wird die Dichte des Gases an der betreffenden Stelle bestimmt, und u^2 ist der absoluten Temperatur proportional, und es folgt somit, dass das Product aus der Dichte und der absoluten Temperatur oder, was auf dasselbe hinauskommt, *der Druck* in der ganzen Gasmasse constant sein muss, ein Resultat, welches man auch im Voraus als selbstverständlich betrachten konnte.

Was endlich die Grösse G anbetrifft, so geht die letzte der Gleichungen (VI.) unter Anwendung der Gleichung (22) und Vernachlässigung des Gliedes $X_2\varepsilon^3$ in folgende über:

$$(VIII.) \quad G = \frac{1}{3}kmNu^2q\varepsilon.$$

Da nun dem Vorigen nach Nu^2 constant ist, und k , m und ε an sich Constante sind, so folgt, dass, wenn G constant sein soll, auch sein muss:

$$(24) \quad q = \text{Const.}$$

Es kommt nun zur Bestimmung der Wärmeleitung, abgesehen von der Grösse ϵ , welche ich in meiner früheren Abhandlung besprochen habe, nur noch auf die Bestimmung dieser einen constanten Grösse q an.

V. Beziehung zwischen den gleichzeitig in einer Schicht befindlichen und den von derselben Schicht ausgesandten Molecülen.

§. 17. Um zu finden, wieviel Molecüle von einer Schicht ausgesandt werden, müssen wir wissen, wie gross die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein Molecül beim Durchlaufen der Schicht mit einem anderen in der Schicht befindlichen Molecül zusammenstösst, da die zusammenstossenden Molecüle es sind, welche nach dem Auseinanderprallen mit veränderter Geschwindigkeit und Richtung aus der Schicht austreten, und welche wir als die *von der Schicht ausgesandten* Molecüle bezeichnen.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molecül auf einer unendlich kleinen Wegstrecke ds mit einem anderen zusammentrifft, nennen wir, wie in §. 9, αds , und es kommt nun darauf an, die Grösse α näher zu bestimmen.

In meiner früheren Abhandlung habe ich den Werth α für den Fall bestimmt, wo ein Molecül sich in einem Raume bewegt, welcher sehr viele andere Molecüle enthält, die sich an bestimmten Stellen in Ruhe befinden, und habe dort gefunden¹⁾:

$$\alpha = \frac{\pi \rho^2}{\lambda^3},$$

worin ρ den Radius der Wirkungssphäre eines Molecüls in der dort näher definirten Bedeutung darstellt, und λ der Abstand ist, den zwei Nachbarmolecüle haben würden, wenn die Molecüle statt ihrer wirklich stattfindenden unregelmässigen Vertheilung eine regelmässige cubische Anordnung hätten, (d. h. wenn der ganze Raum in kleine cubische Räume eingetheilt und die Molecülcentra in die Eckpunkte derselben gelegt wären). Statt der Grösse λ kann man auch die Anzahl N der Molecüle, welche sich in einer Raumeinheit befinden, einführen. Es müssen nämlich soviele Molecüle in der Raumeinheit sein, als solche cubische

¹⁾ [Oben S. 270.]

Räume von der Seite λ darin enthalten sind, und man hat daher

$N = \frac{1}{\lambda^3}$, wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$(25) \quad a = \pi \rho^2 N.$$

Dieser Ausdruck von a lässt sich leicht so umändern, dass er auch für den Fall gilt, wo die übrigen Molecüle nicht in Ruhe sind, sondern sich ebenfalls in irgend einer Weise bewegen.

Wenn wir die Wahrscheinlichkeit, dass das zur Betrachtung ausgewählte Molecül während des Zeitelementes dt ein anderes Molecül trifft, mit adt bezeichnen, und ds als den während der Zeit dt zurückgelegten Weg betrachten, so ist:

$$(26) \quad a dt = a ds,$$

oder, wenn wir für $\frac{ds}{dt}$, welches die Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls ist, v setzen:

$$(27) \quad a = av.$$

Führen wir hierin für a seinen Werth aus (25) ein, so kommt:

$$(28) \quad a = \pi \rho^2 N v.$$

Denken wir uns nun, dass die übrigen Molecüle, anstatt zu ruhen, sich alle nach einer bestimmten Richtung mit einer gemeinsamen Geschwindigkeit bewegen, so wird offenbar die Wahrscheinlichkeit, dass das Molecül während der Zeit dt mit einem anderen Molecül zusammentrifft, durch dieselbe Formel, wie im vorigen Falle dargestellt, wenn man darin an die Stelle der wirklichen Geschwindigkeit v des betrachteten Molecüls die *relative* Geschwindigkeit desselben zu den übrigen Molecülen setzt. Sei V die gemeinsame Geschwindigkeit der übrigen Molecüle, φ der Winkel zwischen ihrer Bewegungsrichtung und derjenigen des betrachteten Molecüls und R die relative Geschwindigkeit, so ist:

$$(29) \quad R = \sqrt{V^2 + v^2 - 2Vv \cos \varphi},$$

und mit diesem Werthe können wir setzen:

$$(30) \quad a = \pi \rho^2 N R.$$

Denken wir uns nun endlich, dass die übrigen Molecüle sich nicht alle nach derselben Richtung, sondern nach verschiedenen Richtungen bewegen, und Geschwindigkeiten haben, die nicht unter einander gleich zu sein brauchen, so sind die relativen Geschwindigkeiten des betrachteten Molecüls zu den übrigen Molecülen unter einander verschieden, und man muss in der Gleichung

den *Mittelwerth* der relativen Geschwindigkeiten anwenden. Diesen Mittelwerth wollen wir durch \overline{R} bezeichnen ¹⁾, dann lautet die Gleichung für α :

$$(31) \quad \alpha = \pi \rho^2 N \overline{R},$$

und daraus ergibt sich für α in Folge von (27) die Gleichung:

$$(32) \quad \alpha = \pi \rho^2 N \frac{\overline{R}}{v}.$$

§. 18. Es kommt nun darauf an, für ein gegebenes Molecül, welches sich in unserer unendlich dünnen Schicht bewegt, die *mittlere relative Geschwindigkeit* zu allen gleichzeitig in der Schicht befindlichen Molecülen zu bestimmen.

Die relative Geschwindigkeit R des gegebenen Molecüls zu einem bestimmten anderen Molecül, dessen Bewegungsrichtung mit der seinigen den Winkel φ bildet, und welches die Geschwindigkeit V hat, ist durch Gleichung (29) bestimmt. Betrachten wir nun alle Molecüle, welche sich in derselben Richtung bewegen, so sind, wie wir in §. 8 gesehen haben, die Geschwindigkeiten derselben unter einander nicht ganz gleich, und demgemäss sind auch die relativen Geschwindigkeiten des gegebenen Molecüls zu diesen Molecülen etwas verschieden, und wir wollen daher zunächst für jede bestimmte Richtung eine mittlere relative Geschwindigkeit einführen, welche wir mit \overline{R} bezeichnen.

Was ferner die verschiedenen vorkommenden Bewegungsrichtungen anbetrifft, so wollen wir, um diese in anschaulicher Weise angeben zu können, wie früher, eine mit dem Radius 1 geschlagene Kugelfläche betrachten, von deren Mittelpuncte aus wir uns die Richtungen gezogen denken, so dass jeder Punct der Kugelfläche eine Richtung repräsentirt. Wenn sich die Molecüle nach allen Richtungen in gleicher Weise bewegten, so würde die Anzahl derjenigen Molecüle, deren Richtungen in ein Element $d\omega$ der Kugelfläche fallen, sich zur ganzen vorhandenen Anzahl verhalten, wie die Grösse des Elementes zur ganzen Kugelfläche, und jene Anzahl würde also als Bruchtheil der ganzen vorhandenen Anzahl durch $\frac{d\omega}{4\pi}$ dargestellt werden. In unserem gegenwärtigen Falle, wo

¹⁾ Weshalb in diesem Falle zwei wagerechte Striche über den Buchstaben R gesetzt sind, und nicht, wie in früheren Fällen, bloss einer, wird im Folgenden gleich ersichtlich werden.

die Molecüle sich nicht nach allen Richtungen in gleicher Weise bewegen, muss jener Ausdruck modificirt werden, und zwar wird nach der in §. 12 eingeführten Bezeichnungsweise die Anzahl der Molecüle, deren Richtungen in das Element $d\omega$ fallen, als Bruchtheil der ganzen vorhandenen Anzahl durch $J \frac{d\omega}{4\pi}$ dargestellt.

Ist nun \bar{R} die mittlere relative Geschwindigkeit des gegebenen Molecüls zu denjenigen Molecülen, deren Bewegungsrichtungen in das Element $d\omega$ fallen, und $\bar{\bar{R}}$ die mittlere relative Geschwindigkeit des gegebenen Molecüls zu allen vorhandenen Molecülen, so gilt zur Bestimmung der letzteren folgende Gleichung:

$$(33) \quad \bar{\bar{R}} = \int \frac{d\omega}{4\pi} J \bar{R},$$

worin die Integration über die ganze Kugelfläche auszudehnen ist. Dieses Integral wollen wir nun entwickeln.

§. 19. Nach Gleichung (29) ist:

$$R = \sqrt{V^2 + v^2 - 2Vv \cos \varphi},$$

welcher Gleichung wir folgende etwas veränderte Gestalt geben wollen:

$$(34) \quad R = \sqrt{2} \sqrt{Vv} \sqrt{1 - \cos \varphi + \frac{(V-v)^2}{2Vv}}.$$

Die mit V bezeichnete Geschwindigkeit irgend eines in der Schicht befindlichen Molecüls ist, wie wir früher gesehen haben, von der mit u bezeichneten Geschwindigkeit derjenigen Molecüle, welche sich senkrecht zur x -Axe bewegen, nur so wenig verschieden, dass der Unterschied eine Grösse von der Ordnung ε ist. Wenn wir nun annehmen, dass auch die Geschwindigkeit v des gegebenen Molecüls von u nur um eine Grösse derselben Ordnung abweicht, so ist die Differenz $V - v$ ebenfalls eine Grösse von der Ordnung ε , und demgemäss das in der letzten Wurzel vorkommende Glied $\frac{(V-v)^2}{2Vv}$ eine Grösse von der Ordnung ε^2 . Aus diesem Gliede kann auch bei der Integration wieder nur ein Glied von derselben Ordnung entstehen, und wir können daher, wenn wir die Glieder von zweiter und höherer Ordnung in dem gesuchten Ausdrucke von $\bar{\bar{R}}$ vernachlässigen wollen, die Grösse $\frac{(V-v)^2}{2Vv}$ von vornherein fortlassen, wodurch die Rechnung sehr vereinfacht wird.

Die Gleichung für R lautet dann:

$$(35) \quad R = \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos \varphi} \sqrt{Vv}.$$

Nun ist nach Gleichung (9):

$$V = U - \frac{dU}{dx} \mu s + \text{etc.},$$

wodurch die vorige Gleichung, wenn man sie nach s bis zum Gliede erster Ordnung entwickelt, übergeht in:

$$R = \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos \varphi} \sqrt{Uv} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{1}{U} \frac{dU}{dx} \mu s \right).$$

Setzt man hierin noch für s den Mittelwerth \bar{s} , so erhält man statt R den Mittelwerth \bar{R} , also:

$$(36) \quad \bar{R} = \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos \varphi} \sqrt{Uv} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{1}{U} \frac{dU}{dx} \mu \bar{s} \right).$$

Wir wollen nun für U und \bar{s} ihre in (I.) und (18) gegebenen Ausdrücke einführen, welche unter Vernachlässigung der Glieder von zweiter und höherer Ordnung lauten:

$$U = u + p \mu \varepsilon$$

$$\bar{s} = c \varepsilon,$$

und zugleich wollen wir setzen

$$(37) \quad v = u + \delta,$$

worin δ irgend eine Grösse von der Ordnung ε bedeuten soll. Dann kommt:

$$\bar{R} = \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos \varphi} \left[u + \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{2} \left(p - c \frac{du}{dx} \right) \mu \varepsilon \right]$$

oder, da wir für $p - c \frac{du}{dx}$ schon in (19) den Buchstaben q eingeführt haben:

$$(38) \quad \bar{R} = \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos \varphi} \left(u + \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{2} q \mu \varepsilon \right).$$

Diesen Ausdruck haben wir mit J zu multipliciren, welches nach (VII.) unter Vernachlässigung der höheren Glieder durch $1 - \frac{q}{u} \mu \varepsilon$ dargestellt wird, also:

$$(39) \quad J \bar{R} = \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos \varphi} \left(u + \frac{1}{2} \delta - \frac{1}{2} q \mu \varepsilon \right),$$

und dieses Product muss in (33) eingesetzt und dann die Integration ausgeführt werden.

Dazu müssen wir die Beziehung zwischen $\cos \varphi$ und dem durch μ bezeichneten Cosinus kennen. Unter μ verstehen wir den Cosinus des Winkels, den die Bewegungsrichtung irgend eines Molecüls mit der x -Axe bildet, und unter φ den Winkel zwischen der Bewegungsrichtung dieses Molecüls und derjenigen des gegebenen Molecüls. Ferner sei noch η der Winkel zwischen der Bewegungsrichtung des gegebenen Molecüls und der x -Axe und ψ der Winkel zwischen den beiden durch die Bewegungsrichtung des gegebenen Molecüls gehenden Ebenen, in welchen die Winkel φ und η liegen. Dann hat man:

$$(40) \quad \mu = \cos \eta \cos \varphi + \sin \eta \sin \varphi \cos \psi.$$

Zugleich kann man das Element $d\omega$ der Kugelfläche durch $\sin \varphi d\varphi d\psi$ darstellen. Dadurch geht die Gleichung (33) über in:

$$(41) \quad \bar{R} = \frac{\sqrt{2}}{4\pi} \int \int d\varphi d\psi \sin \varphi \sqrt{1 - \cos \varphi} \left[u + \frac{1}{2} \delta - \frac{1}{2} q (\cos \eta \cos \varphi + \sin \eta \sin \varphi \cos \psi) \varepsilon \right],$$

worin die Integration nach ψ von 0 bis 2π und diejenige nach φ von 0 bis π auszuführen ist.

Durch Ausführung dieser Integrationen erhält man:

$$(IX.) \quad \bar{R} = \frac{4}{3} \left(u + \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{10} q \cos \eta \cdot \varepsilon \right)^2.$$

§. 20. Diesen Ausdruck von \bar{R} müssen wir in die Gleichungen (31) und (32) einsetzen, um die Ausdrücke von a und α zu erhalten. Dadurch kommt, wenn wir zugleich für v wieder $u + \delta$ setzen:

$$(42) \quad a = \frac{4}{3} \pi \rho^2 N \left(u + \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{10} q \cos \eta \cdot \varepsilon \right)$$

$$(43) \quad \alpha = \frac{4}{3} \pi \rho^2 N \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\delta}{u} + \frac{1}{10} q \cos \eta \frac{\varepsilon}{u} \right).$$

1) Ich habe in den obigen Rechnungen der grösseren Uebersichtlichkeit wegen nur die Glieder erster Ordnung in Bezug auf ε berücksichtigt; indessen will ich von der vollständigeren Berechnung, bei der auch die Glieder zweiter Ordnung berücksichtigt sind, wenigstens das Resultat hier mittheilen, nämlich:

$$\bar{R} = \frac{4}{3} \left\{ u + \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{10} q \cos \eta \cdot \varepsilon + \frac{1}{4} \frac{\delta^2}{u} - \frac{1}{5} q \cos \eta \frac{\delta \varepsilon}{u} + \frac{1}{5.7} \left[-6q^2 + 2q_1^2 + 6ru + \frac{1}{3} r' u^2 + \left(\frac{1}{2} q^2 + \frac{1}{4} q_1^2 - \frac{1}{2} r u - r' u^2 \right) \cos^2 \eta \right] \frac{\varepsilon^2}{u} \right\}.$$

Aus diesen Ausdrücken kann man noch die unbekannt Grösse ρ eliminiren. Nimmt man nämlich als speciellen Fall an, sowohl das gegebene als auch alle übrigen vorhandenen Molecüle haben die Geschwindigkeit u , so hat man $\delta = 0$ und $q = 0$ zu setzen, und es kommt:

$$(44) \quad \alpha = \frac{4}{3} \pi \rho^2 N.$$

Ferner stellt nach §. 9 für diesen Fall, wo alle Molecüle gleiche Geschwindigkeiten haben, der Bruch $\frac{1}{\alpha}$ die mittlere Weglänge zwischen je zwei Zusammenstössen dar, und wir erhalten somit für die mittlere Weglänge den Ausdruck:

$$\frac{3}{4} \frac{1}{\pi \rho^2 N^1}.$$

Um diesen Ausdruck noch weiter zu specialisiren, so dass er die *normale* mittlere Weglänge, welche wir mit ε bezeichnet haben, darstellt, brauchen wir nur für N , welches die Anzahl der in einer Raumeinheit enthaltenen Molecüle bedeutet, den speciellen Werth zu setzen, welcher dem Normalzustande des Gases entspricht, und welchen wir zum Unterschiede mit N_0 bezeichnen wollen, und wir erhalten also:

$$(45) \quad \varepsilon = \frac{3}{4} \frac{1}{\pi \rho^2 N_0}.$$

Eliminirt man mittelst dieser Gleichung die Grösse ρ^2 aus den obigen Ausdrücken, so kommt:

$$(X.) \quad a = \frac{N}{N_0 \varepsilon} \left(u + \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{10} q \cos \eta \cdot \varepsilon \right),$$

$$(XI.) \quad \alpha = \frac{N}{N_0 \varepsilon} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\delta}{u} + \frac{1}{10} q \cos \eta \frac{\varepsilon}{u} \right).$$

Man sieht aus diesen Ausdrücken, dass die Grössen a und α von der Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung des gegebenen Molecüls abhängen, und dass sie ferner, da N und u Functionen

1) Diesen Werth der mittleren Weglänge für den Fall, wo alle Geschwindigkeiten gleich sind, habe ich schon in meiner früheren Abhandlung angeführt [oben S. 272], ohne dort die Rechnung vollständig mitzutheilen. [In einer auf S. 265 hinzugefügten Anmerkung ist die Rechnung vervollständigt. 1866.]

von x sind, von der Lage der Schicht abhängen, in welcher man die Bewegung gerade betrachtet ¹⁾).

Mit Hülfe dieser Ausdrücke können wir nun die für unseren Zweck nöthigen Bestimmungen leicht ausführen.

§. 21. Wir wollen zu bestimmen suchen, wieviel Molecüle innerhalb unserer unendlich dünnen Schicht während der Zeiteinheit mit anderen Molecülen zusammenstossen, und wie gross die gesammte Bewegungsgrösse dieser Molecüle ist.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molecül, welches sich in der Schicht bewegt, während des Zeitelementes dt ein anderes trifft, wird durch $a dt$ dargestellt, wenn man in dem Ausdrucke von a für $\cos \eta$ und δ die Werthe setzt, welche der Bewegungsrichtung und der Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls entsprechen. Wenn man daher von einer gegebenen grossen Anzahl von Molecülen die Anzahl derer, welche während der Zeit dt mit anderen zusammenstossen, bestimmen will, so braucht man die ganze Anzahl der Molecüle nur mit $a dt$ zu multipliciren, wobei man, wenn der Werth a nicht für alle Molecüle gleich ist, den Mittelwerth anwenden muss. Betrachten wir nun die Molecüle, welche sich gleichzeitig in einem der Flächeneinheiten entsprechenden Stücke unserer Schicht befinden, und richten unsere Aufmerksamkeit zunächst auf diejenigen, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, so ist deren Anzahl $\frac{1}{2} N J d\mu dx$, und wenn wir diesen Ausdruck mit $\bar{a} dt$ multipliciren, worin \bar{a} den Mittelwerth von a für diese Molecüle bedeutet, so stellt das Product $\frac{1}{2} N J \bar{a} d\mu dx dt$ dem Vorigen nach die Anzahl derjenigen unter ihnen dar, welche während der Zeit dt mit anderen zusammenstossen. Integriert man den letzten Ausdruck nach μ von -1 bis $+1$, so erhält man die Anzahl aller Molecüle, welche während

¹⁾ Maxwell hat in seinen Rechnungen diese Abhängigkeit der Grösse α von verschiedenen Umständen nicht genug berücksichtigt, indem er die Bewegungen der von einer unendlich dünnen Schicht ausgesandten Molecüle so behandelt, als ob der Werth von α für alle gleich und unveränderlich wäre. Es trifft sich zufällig, dass das hierdurch begangene Versehen im entgegengesetzten Sinne wirkt, wie das bei §. 5 erwähnte, so dass, wenigstens bei der Berechnung der Wärmeleitung, beide sich zum Theil compensiren.

der Zeit dt innerhalb der Schicht zusammenstossen. Diesen Ausdruck braucht man dann nur noch durch dt zu dividiren, um die Anzahl der Molecüle zu erhalten, welche während der Zeiteinheit in der Schicht zusammenstossen. Nennen wir diese Anzahl $M dx$, so ist:

$$(46) \quad M = \frac{1}{2} N \int_{-1}^{+1} J \bar{a} d\mu.$$

Die hierin vorkommende Grösse J ist schon bekannt, nämlich $1 - \frac{q}{u} \mu \varepsilon$. Um die Grösse \bar{a} zu erhalten, müssen wir in dem in Gleichung (X.) gegebenen Ausdrücke von a für $\cos \eta$ einfach μ setzen, und für δ müssen wir, da wir mit V die Geschwindigkeit eines Molecüls bezeichnet haben, $V - u$ setzen. Da nun die Molecüle, bei denen der Cosinus μ einen gewissen Werth hat, nicht alle gleiche Geschwindigkeit haben, so müssen wir, um den Mittelwerth \bar{a} zu erhalten, den Mittelwerth \bar{V} anwenden. Dieser ist nach (III.) $u + q\mu\varepsilon + \text{etc.}$, und wir erhalten daher für den Mittelwerth von δ unter Vernachlässigung der höheren Potenzen von ε die Grösse $q\mu\varepsilon$. Durch Einsetzung dieser Grössen in die Gleichung (X.) erhalten wir:

$$(47) \quad \bar{a} = \frac{N}{N_0 \varepsilon} (u + \frac{2}{3} q\mu \varepsilon).$$

Demgemäss geht die Gleichung (46) über in:

$$M = \frac{1}{2} \frac{N^2}{N_0 \varepsilon} \int_{-1}^{+1} (u - \frac{2}{3} q\mu \varepsilon) d\mu,$$

und durch Ausführung der Integration erhält man:

$$(48) \quad M = \frac{N^2 u}{N_0 \varepsilon}.$$

In entsprechender Weise kann man auch die gesammte positive Bewegungsgrösse der Molecüle, welche während der Zeiteinheit in der Schicht zusammenstossen, bestimmen. Die positive Bewegungsgrösse eines einzelnen Molecüls mit der Geschwindigkeit V und dem Cosinus μ ist $m\mu V$, und wir haben daher statt der Grösse a das Product $m\mu V a$ anzuwenden, worin wir wieder von $V a$, wie vorher von der einfachen Grösse a , den Mittelwerth

zu nehmen haben. Der Ausdruck der gesuchten Bewegungsgrösse ist also:

$$\frac{1}{2} dxm N \int_{-1}^{+1} J \bar{V}_a \mu d\mu.$$

Setzen wir hierin ganz dem Vorigen entsprechend für J und \bar{V}_a ihre Werthe, so geht er über in:

$$\frac{1}{2} dxm \frac{N^2}{N_0 \varepsilon} \int_{-1}^{+1} (u^2 + \frac{2}{5} u q u \varepsilon) \mu d\mu,$$

und durch Ausführung der Integration entsteht daraus:

$$\frac{1}{5} dxm \frac{N^2}{N_0} u q,$$

wofür wir unter Anwendung der Gleichung (48) auch schreiben können:

$$\frac{1}{5} dxm M q \varepsilon.$$

§. 22. Der letzte Ausdruck kann uns zur Bestimmung der Constanten q dienen.

Dieselben Molecüle, welche *in der Schicht zusammenstossen*, sind es auch, welche nach den Stössen *von der Schicht ausgesandt werden*, und die gesammte Bewegungsgrösse, welche diese Molecüle vor den Zusammenstössen hatten, muss auch nach den Stössen ungeändert geblieben sein. Nun lässt sich aber die positive Bewegungsgrösse der Molecüle, welche die Schicht aussendet, nach der früher eingeführten Bezeichnungweise leicht ausdrücken. Wir haben nämlich gesehen, dass die Bewegungen dieser Molecüle sich dadurch darstellen lassen, dass man zuerst Bewegungen annimmt, welche nach allen Richtungen in gleicher Weise stattfinden, und dann allen Molecülen nach der positiven x -Richtung noch eine kleine Geschwindigkeitscomponente, die wir mit $p \varepsilon$ bezeichnet haben, mittheilt. Daraus folgt, dass, wenn $M dx$ die Anzahl der während der Zeiteinheit ausgesandten Molecüle bedeutet, dann die gesammte positive Bewegungsgrösse derselben durch:

$$dxm M p \varepsilon$$

dargestellt wird.

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit dem vorher gefundenen, so erhalten wir:

$$dxmMp\epsilon = \frac{1}{2} dxmMq\epsilon$$

und daher:

$$(49) \quad p = \frac{1}{2} q.$$

Mit diesem Resultate wenden wir uns zurück zur ersten der Gleichungen (19), welche lautet:

$$q = p - c \frac{du}{dx},$$

und durch Anwendung der vorigen Gleichung übergeht in:

$$(50) \quad q = -\frac{5}{4} c \frac{du}{dx}.$$

Die hierin vorkommende Grösse c ergibt sich aus dem Bisherigen folgendermaassen. Nach Gleichung (15) ist:

$$\frac{1}{\alpha_0} = c\epsilon,$$

worin α_0 denjenigen speciellen Werth von α bedeutet, welcher für die Molecüle gilt, die sich senkrecht zur x -Axe bewegen, und welchen man erhält, wenn man in Gleichung (XI.) δ und $\cos \eta$ gleich Null setzt, nämlich:

$$\alpha_0 = \frac{N}{N_0 \epsilon}.$$

Nach Einsetzung dieses Werthes erhält man aus der vorigen Gleichung:

$$(51) \quad c = \frac{N_0}{N}.$$

Dadurch geht (50) über in:

$$(XII.) \quad q = -\frac{5}{4} \frac{N_0}{N} \cdot \frac{du}{dx} \quad 1).$$

Mit dem Coëfficienten q ist in Folge der Gleichung (22) zugleich auch der Coëfficient q' bestimmt, und dadurch sind in den Gleichungen (III.) und (IV.), welche die Art der Bewegung der gleich-

¹⁾ Wenn man die Rechnungen vollständiger ausführt, als oben geschehen ist, indem man überall noch die nächsthöhere Potenz von ϵ mit berücksichtigt, so findet man, dass die oben für die Anzahl und Bewegungsgrösse der in einer Schicht zusammenstossenden Molecüle und für die Grösse q gefundenen Ausdrücke so weit richtig sind, dass überall nur eine Grösse von der Ordnung ϵ^2 gegen die Einheit vernachlässigt ist.

zeitig in einer Schicht befindlichen Molecüle ausdrücken, die Reihen soweit bekannt, wie es für unsere Zwecke nöthig ist, nämlich in jeder Reihe, ausser dem von ε unabhängigen Gliede, noch das Glied erster Ordnung ¹⁾).

VI. Endresultate.

§. 23. Nachdem im Vorigen die nöthigen Coëfficienten bestimmt sind, können wir nun dazu schreiten, aus den aufgestellten Gleichungen Schlüsse über den Zustand des Gases und die in demselben stattfindende Wärmeleitung zu ziehen.

Wir haben in §. 16 gefunden, dass q eine constante Grösse sein muss, und wir können daher, wenn wir für q seinen Werth setzen, schreiben:

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{du}{dx} = \text{Const.}$$

Ferner wissen wir aus demselben Paragraphen, dass

$$Nu^2 = \text{Const.}$$

ist, und durch Multiplication dieser beiden Gleichungen erhalten wir:

$$(52) \quad u^2 \frac{du}{dx} = \text{Const.}$$

Da nun die Grösse u^2 der absoluten Temperatur T proportional ist, so kann man setzen:

$$u = \text{Const.} \sqrt{T},$$

und dadurch geht die vorige Gleichung über in:

¹⁾ In den Gliedern zweiter Ordnung kommen die Grössen q_1^2 , r und r' vor, welche man bei weiterer Ausführung der Rechnungen in ähnlicher Weise bestimmen kann, wie q . Ohne auf diese Erweiterung der Rechnungen, welche dem Princip nach durchaus keine Schwierigkeit darbietet, hier einzugehen, will ich nur die daraus hervorgehenden Werthe jener Grössen kurz anführen, nämlich:

$$q_1^2 = \frac{41}{25} q^2$$

$$r = -\frac{31}{50} \frac{q^2}{u}$$

$$r' = \frac{266}{17.25} \frac{q^2}{u^2}.$$

$$(53) \quad \sqrt{T} \frac{dT}{dx} = \text{Const.}$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man eine Gleichung von der Form

$$(54) \quad T^{\frac{3}{2}} = Cx + C_1,$$

worin C und C_1 Constante sind.

Die zwischen zwei Wänden von gegebenen Temperaturen eingeschlossene Gasmasse nimmt also nicht, wie man vielleicht auf den ersten Blick vermuthen könnte, einen solchen Zustand an, dass die Temperatur eine lineare Function der Abscisse bildet, sondern die Temperaturveränderung von der einen Grenzfläche zur andern findet nach einem etwas complicirteren Gesetze statt, indem die Potenz $T^{\frac{3}{2}}$ durch eine lineare Function der Abscisse dargestellt wird.

Wenn in der Gleichung (54) die Constanten C und C_1 mit Hülfe der beiden gegebenen Temperaturen der Grenzflächen bestimmt sind, so kann man für jeden anderen Punct des Gases die Temperatur berechnen. Da ferner das Product aus Temperatur und Dichtigkeit innerhalb des Gases constant sein muss, so kann man, wenn für Einen Punct die Dichtigkeit gegeben ist, für alle übrigen Puncte die Dichtigkeit aus der Temperatur berechnen, und es ist somit der Zustand des Gases in Bezug auf Temperatur, Dichtigkeit und Druck vollständig bekannt.

§. 24. Für die im Gase stattfindende Wärmeleitung G erhalten wir durch Einsetzung des gefundenen Werthes von q in die Gleichung (VIII.) folgende Gleichung:

$$(XIII.) \quad G = - \frac{5}{12} km N_0 u^2 \frac{du}{dx} \epsilon^2.$$

¹⁾ Maxwell giebt für die lebendige Kraft, welche vermöge der Molecularbewegungen während der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit einer auf der x -Axe senkrechten Ebene in positiver Richtung hindurchgeht, folgenden Ausdruck (*Phil. Mag. Vol. XX, p. 32*):

$$(A) \quad G = - \frac{1}{3} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{2} km u^2 N u l \right),$$

worin l die mittlere Weglänge der Molecüle bei der Dichtigkeit, welche das Gas an der betrachteten Stelle hat, bedeutet. Setzen wir für l seinen Werth:

Diese Gleichung wollen wir zum bequemeren Gebrauche noch etwas umgestalten. Sei für den Normalzustand des Gases die Geschwindigkeit der Molecüle mit u_0 und die absolute Temperatur mit T_0 bezeichnet, so hat man:

$$\frac{u^2}{u_0^2} = \frac{T}{T_0},$$

und daher:

$$(55) \quad u = \frac{u_0}{\sqrt{T_0}} \sqrt{T}.$$

$$l = \frac{N_0}{N} \epsilon,$$

so kommt:

$$G = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{2} k m N_0 u^2 \epsilon \right) = -\frac{1}{3} k m N_0 u^2 \frac{du}{dx} \epsilon.$$

Dieser Ausdruck ist von dem obigen nur dadurch verschieden, dass $\frac{1}{2}$ an der Stelle von $\frac{5}{12}$ steht. Verfolgt man aber den Weg, auf welchem Maxwell zu der Gleichung (A) gelangt ist, so findet man, dass diese angenäherte Uebereinstimmung seines Resultates mit dem meinigen nur eine scheinbare ist.

Wenn E die Masse des Gases bedeutet, welche während einer Zeiteinheit durch jene Flächeneinheit in positiver Richtung hindurchgeht, so hat Maxwell folgende Gleichung aufgestellt (a. a. O. S. 23):

$$(B) \quad E = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} (m N u l).$$

In dieser Gleichung hat er dann, um statt der hindurchgehenden Masse die hindurchgehende lebendige Kraft zu erhalten, einfach an die Stelle der Masse m eines Molecüls die *lebendige Kraft* $\frac{1}{2} k m u^2$ eines Molecüls gesetzt, und dadurch hat er die Gleichung (A) gewonnen. Betrachten wir nun die Gleichung (B) näher, und substituiren darin ebenfalls für l seinen Werth $\frac{N_0}{N} \epsilon$, so kommt:

$$E = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} (m N_0 u \epsilon) = -\frac{1}{3} m N_0 \frac{du}{dx} \epsilon.$$

Diese Gleichung sagt aus, dass, wenn die Temperatur des Gases sich in der x -Richtung ändert, so dass $\frac{du}{dx}$ einen angebbaren Werth hat, eine Fortbewegung von Masse nach der x -Richtung stattfinden muss, indem mehr Molecüle in einer Richtung durch die Ebene gehen, als in der entgegengesetzten. Sie steht also mit der Voraussetzung, welche wir machen müssen, wenn wir von Wärmeleitung sprechen, im Widerspruche, denn unter Wärmeleitung versteht man eine Fortbewegung der Wärme *ohne Fortbewegung der Masse*.

Man muss demnach, abgesehen davon, ob die Gleichung (B) überhaupt

Dadurch geht die vorige Gleichung über in:

$$(56) \quad G = - \frac{5}{24} \frac{km N_0 u_0^3 \varepsilon}{T_0} \sqrt{\frac{T}{T_0}} \cdot \frac{dT}{dx}.$$

Nehmen wir als Temperatur des Normalzustandes den Gefrierpunct an, so ist angenähert $T_0 = 273$ und $T = 273 + t$, worin t die vom Gefrierpuncte ab gezählte Temperatur bedeutet. Bezeichnen wir ferner, wie es gewöhnlich geschieht, den Ausdehnungscoefficienten der permanenten Gase, nämlich $\frac{1}{273}$ mit α , so können wir schreiben:

$$(XIV.) \quad G = - \frac{5}{24} \frac{km N_0 u_0^3 \varepsilon}{273} \sqrt{1 + \alpha t} \frac{dt}{dx}.$$

Führen wir hierin endlich das Zeichen K ein mit der Bedeutung

$$(XV.) \quad K = \frac{5}{24} \frac{km N_0 u_0^3 \varepsilon}{273},$$

so lautet unsere Gleichung:

$$(XVI.) \quad G = - K \sqrt{1 + \alpha t} \frac{dt}{dx}.$$

§. 25. Der Factor K enthält nur solche Grössen, die sich auf den Normalzustand des Gases beziehen, und er ist daher eine nur von der Natur der betrachteten Gasart abhängige Constante. Demnach lassen sich aus der Form der letzten Gleichung sofort zwei allgemeine Schlüsse ziehen.

Erstens: Für einen gegebenen Werth von $\frac{dt}{dx}$ wächst die Wärmeleitung mit der Temperatur, welche das Gas an der betrach-

zulässig ist, nothwendig eins von beiden schliessen: entweder Maxwell hat bei der Aufstellung seiner Gleichungen einen ganz anderen Zustand im Auge gehabt, als den, welchen wir bei der Wärmeleitung voraussetzen, nämlich einen solchen, bei dem die Gasmasse sich nach bestimmter Richtung fortbewegt; in diesem Falle stellt seine Gleichung (A) nicht das dar, was wir unter Wärmeleitung verstehen, und was durch meine Gleichung (XIII.) dargestellt wird, sondern eine mit Massenbewegung verbundene und zum Theil durch dieselbe vermittelte Wärmebewegung; oder Maxwell hat wirklich jenen Zustand, bei dem Wärmebewegung ohne Massenbewegung stattfindet, gemeint, dann ist die Gleichung (B) falsch, und die daraus abgeleitete Gleichung (A) ist nur dadurch angenähert richtig geworden, dass zwei Fehler sich gegenseitig theilweise aufgehoben haben.

teten Stelle hat, und zwar in demselben Verhältnisse, wie die Schallgeschwindigkeit mit der Temperatur wächst, nämlich proportional der Grösse $\sqrt{1 + at}$.

Zweitens: Die Wärmeleitung ist unabhängig von dem Drucke, unter dem das leitende Gas steht. Dieses erklärt sich daraus, dass bei einem durch grösseren Druck verdichteten Gase zwar die Anzahl der Molecüle, welche die Wärme übertragen können, grösser ist, dafür aber die Wege der einzelnen Molecüle kleiner sind.

Dieser letzte Satz könnte zu Ungereimtheiten führen, wenn man annehmen wollte, dass er bis zu jeder beliebigen Verdichtung und Verdünnung des Gases gültig sei. Man muss aber bedenken, dass die Anwendung des Satzes auf solche Zustände, die sehr weit vom Mittelzustande abweichen, ihre selbstverständlichen Grenzen hat, indem das Gas einerseits nicht soweit verdichtet sein darf, dass dadurch zu starke Abweichungen von den Gesetzen vollkommener Gase, welche der ganzen Entwicklung zu Grunde liegen, eintreten; und andererseits nicht soweit verdünnt sein darf, dass die mittlere Weglänge der Molecüle zu gross wird, um ihre höheren Potenzen vernachlässigen zu können.

§. 26. Zur numerischen Berechnung der im Obigen entwickelten Formeln wird es nöthig, noch einmal auf den im §. 7 erwähnten Punct zurückzukommen, nämlich auf die zufälligen Verschiedenheiten, welche unter den Geschwindigkeiten der Molecüle selbst dann vorkommen, wenn die Temperatur und Dichtigkeit des Gases überall gleich ist.

Hiernach muss man der Grösse u , welche in den Formeln für die Bewegung der Molecüle vorkommt und die Geschwindigkeit derselben für den Fall darstellt, wo keine Unterschiede der Temperatur und Dichtigkeit vorkommen, nicht einen bestimmten für alle Molecüle geltenden Werth, sondern verschiedene Werthe, die von einem Molecül zum anderen in mannichfaltiger Weise wechseln, zuschreiben; und dasselbe gilt dann auch von anderen, von der Geschwindigkeit abhängigen Grössen, wie z. B. von der in den Paragraphen 8 u. f. vorkommenden Weglänge s , welche für Molecüle mit grösseren Geschwindigkeiten durchschnittlich etwas grösser sein muss, als für Molecüle mit kleineren Geschwindigkeiten. Es kommt dann darauf an, für diese Grössen, soweit sie in den Formeln vorkommen, Mittelwerthe aufzustellen, welche in der

Weise bestimmt sein müssen, dass die Formeln durch sie dieselben Werthe annehmen, die man erhalten würde, wenn man für jedes Molecül die wirklich stattfindende Geschwindigkeit in Rechnung brächte.

Um diese Mittelwerthe in der richtigen Weise berechnen zu können, müsste man das Gesetz kennen, welches für die verschiedenen vorkommenden Geschwindigkeiten gilt. Ein solches Gesetz ist, wie ich schon oben erwähnt habe, von Maxwell aufgestellt, und dieses könnte man vielleicht zur Berechnung der Mittelwerthe anwenden¹⁾. Ich möchte aber hier auf diesen Gegenstand nicht eingehen, weil dazu einige Bemerkungen über jenes Gesetz erforderlich wären, die hier zu weit führen würden; und ich glaube um so mehr davon absehen zu können, als der numerische Werth von ϵ noch so wenig bekannt ist, dass eine genaue numerische Berechnung der Formeln, in welchen ϵ vorkommt, doch nicht möglich ist. Ich will mich daher zur Berechnung der Wärmeleitung damit begnügen, in der obigen Formel, welche unter Vernachlässigung der zufälligen Verschiedenheiten abgeleitet ist, einen Mittelwerth der Geschwindigkeit anzuwenden, welcher sich leicht finden lässt, und welcher, wenn er auch, streng genommen, nicht der richtige ist, doch bei der Unsicherheit, die über

¹⁾ Ich muss hierbei bemerken, dass diese Rechnung nicht ganz so einfach sein würde, wie es auf den ersten Blick vielleicht scheint. Es ist nämlich zu beachten, was auch im Obigen bei ähnlicher Gelegenheit schon zur Sprache gekommen ist, dass der [arithmetische] Mittelwerth einer Potenz von u nicht gleichbedeutend ist mit der entsprechenden Potenz des [arithmetischen] Mittelwerthes von u ; und ebenso bei Potenzen anderer von u abhängiger Grössen oder bei Producten aus solchen Grössen. Betrachtet man nun z. B. folgende Reihe von Ausdrücken, bei welchen, wie früher, zur Bezeichnung der [arithmetischen] Mittelwerthe der wagerechte Strich angewandt ist:

$$\overline{u^2}; \quad (\overline{u})^2; \quad a\overline{u^2} + (1-a)(\overline{u})^2; \quad \frac{u^{n+2}}{u} \text{ etc.},$$

so sieht man leicht, dass sie für den Fall, wo alle vorkommenden Werthe von u gleich wären, die gemeinsame Form u^2 annehmen würden, während sie, wenn verschiedene Werthe von u vorkommen, nicht unter einander übereinstimmen. Wenn daher in irgend einer Formel, welche unter der Voraussetzung gleicher Werthe von u abgeleitet ist, u^2 vorkommt, so kann man nicht ohne Weiteres wissen, welchen der oben angedeuteten Mittelwerthe man dafür zu nehmen hat, sondern muss, um darüber entscheiden zu können, die ganze Entwicklung der Formel verfolgen.

den Werth von ε noch herrscht, als genau genug betrachtet werden kann.

§. 27. Wir wollen nämlich für u denjenigen Mittelwerth anwenden, welcher dieselbe lebendige Kraft giebt, wie die wirklich stattfindenden Geschwindigkeiten, und welchen man erhält, wenn man aus den Quadraten der Geschwindigkeiten das arithmetische Mittel nimmt und daraus die Quadratwuzel zieht.

In diesem Falle hat das Product $\frac{1}{2} k N_0 m u_0^2$ eine einfache Bedeutung. Es stellt nämlich die in einer Volumeinheit des Gases im Normalzustande enthaltene lebendige Kraft, oder die darin enthaltene Wärmemenge dar. Diese Wärme wird, wenn γ die spezifische Wärme einer Volumeinheit des Gases bei constantem Volumen ist, durch γT_0 , oder, wenn als Normaltemperatur T_0 der Gefrierpunkt genommen ist, angenähert durch $\gamma \cdot 273$ ausgedrückt, und die Gleichung (XV.) geht dadurch über in:

$$(57) \quad K = \frac{5}{13} \gamma u_0^2 \varepsilon,$$

und zwar wird durch Anwendung dieser Formel, wenn γ in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückt ist, auch die Wärmeleitung in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückt. Die Grösse u_0 ergibt sich aus der früher schon von mir aufgestellten Formel für die Bewegungsgeschwindigkeit der Molecüle¹⁾ folgendermaassen:

$$(58) \quad u_0 = \frac{485^m}{\sqrt{\sigma}},$$

worin σ das specifische Gewicht des betreffenden Gases, verglichen mit atmosphärischer Luft, bedeutet. Dadurch geht die vorige Gleichung über in:

$$(XVII.) \quad K = 202,1 \frac{\gamma}{\sqrt{\sigma}} \varepsilon.$$

Für die einfachen permanenten Gase, und für solche zusammengesetzte Gase, welche bei der Verbindung keine Volumenverminderung erlitten haben, hat die specifische Wärme γ denselben Werth, wie für die atmosphärische Luft, nämlich, wenn als Volumeinheit ein Cubikmeter genommen wird, welcher 1,2932 Kil. atmosphärischer Luft im Normalzustande enthält:

¹⁾ [Oben S. 255.]

(59) $\gamma = 0,1686 \cdot 1,2932 = 0,21803.$

Durch Anwendung dieses Werthes erhält man für die genannten Gase:

(XVIII.)
$$K = \frac{44,06}{\sqrt{\sigma}} \varepsilon.$$

Hieraus ergeben sich für die drei einfachen permanenten Gase und für die atmosphärische Luft, welche in Bezug auf die Wärmeleitung wie ein einfaches Gas zu behandeln ist, folgende Werthe von K :

für atmosphärische Luft . . .	44,06 . ε
„ Sauerstoff	41,90 . ε
„ Stickstoff	44,71 . ε
„ Wasserstoff	167,49 . ε .

Zur vollständigen numerischen Bestimmung dieser Werthe müsste noch der Factor ε bekannt sein. Eine unmittelbare theoretische Berechnung dieser Grösse nach den oben auseinander gesetzten Principien ist deshalb nicht möglich, weil dazu der Radius der Wirkungssphäre ρ bekannt sein müsste; man muss daher zur Bestimmung von ε andere Data anwenden. Maxwell hat aus Angaben über die Reibung bewegter Luftmassen und über die Diffusion der Gase die mittlere Weglänge der Molecüle berechnet, und hat in beiden Fällen Zahlen gefunden, die nicht weit von

$$\frac{1}{400000} \text{ engl. Zoll oder } \frac{1}{16000000} \text{ Meter}$$

abweichen. Ohne mich hier über den Grad der Zuverlässigkeit dieser Zahl auszusprechen, glaube ich doch, dass wir sie anwenden können, um einen ungefähren Begriff von der Art der Grössen, um die es sich handelt, zu bekommen. Durch Einsetzung dieses Werthes erhalten wir für atmosphärische Luft:

(60)
$$K = \frac{44}{16000000} = \frac{11}{4000000}.$$

Diese Grösse bedeutet die Wärmemenge, in gewöhnlichen Wärmeinheiten ausgedrückt, welche während einer Secunde durch eine Fläche von einem Quadratmeter gehen würde, wenn $\frac{dt}{dx} = -1$ wäre, d. h. wenn in der Nähe der betrachteten Stelle die Temperatur nach der Richtung der Abscissenaxe in der Weise

abnahme, dass, wenn dieselbe Abnahme auf einer grösseren Strecke stattfände, auf der Länge von 1^m die Temperatur um 1° C. abnehmen würde.

§. 28. Um diese Wärmeleitung mit derjenigen der Metalle zu vergleichen, können wir ein Beobachtungsergebnis von Péclet anwenden. Dieser hat durch Beobachtung der Wärmemenge, welche durch eine Bleiplatte ging, gefunden, dass, wenn eine grosse Bleimasse in einen solchen Zustand versetzt würde, dass auf der Strecke von 1^m die Temperatur um 1° C. abnähme, dann während einer Stunde durch eine Fläche von einem Quadratmeter 14 Wärmeinheiten gehen würden¹⁾. Um diese Zahl mit der für Luft gefundenen zu vergleichen, müssen wir die letztere, da sie sich auf eine Secunde als Zeiteinheit bezieht, mit der Anzahl der Secunden, welche in einer Stunde enthalten sind, multipliciren, wodurch wir erhalten:

$$\frac{11 \cdot 3600}{4000000} = \frac{1}{100}.$$

Diese Rechnung führt also zu einer Wärmeleitung, welche 1400mal kleiner ist, als die des Bleies²⁾.

Wenn der Grad der Genauigkeit dieser Zahl auch gering ist, so dass sie nur als ein ungefährer Werth gelten kann, so wird man doch soviel dadurch als erwiesen ansehen können, dass die Wärmeleitung, welche man aus der dieser Abhandlung zu Grunde liegenden Hypothese über die Molecularbewegungen der Gase theoretisch ableiten kann, viel geringer ist, als die der Metalle, ein Resultat, welches ganz der Erfahrung entspricht. Der Einwurf,

¹⁾ *Traité de la chaleur, t. I, p. 391.*

²⁾ Maxwell hat ein ganz anderes Resultat gefunden, nämlich, dass die Luft zehn Millionen mal schlechter leite, als Kupfer. Das beruht aber nur darauf, dass in seiner numerischen Rechnung zwei Versehen vorkommen. Erstens wendet er statt der von Péclet gegebenen Zahlen, welche die Leitungsfähigkeit der Metalle in französischen Maassen angeben, Zahlen an, die Rankine daraus für den Leitungswiderstand in englischen Maassen berechnet hat (*Manual of the Steam Engine, p. 259*). Diese Zahlen sind aber nicht ganz richtig, sondern sie müssen noch mit 0,4536, dem Verhältniss von 1 engl. Pfd. zu 1 Kil., multiplicirt werden, um den Péclet'schen Zahlen zu entsprechen. Ferner hat Maxwell die Zahlen, welche sich auf eine Stunde als Zeiteinheit beziehen, so angewandt, als ob sie sich auf eine Secunde bezögen.

diese Hypothese führe zu einer so schnellen Verbreitung der Wärme, dass locale Temperaturverschiedenheiten in der Gasmasse nicht möglich seien, ist also vollständig ungegründet. Ja man kann hiernach sogar dieselbe Erscheinung, welche mit besonderem Nachdrucke gegen die Hypothese geltend gemacht wurde, als einen neuen Bestätigungsgrund für die Hypothese anführen.

§. 29. Die gefundenen Ausdrücke von K gestatten auch eine ungefähre Vergleichung verschiedener Gase unter einander in Bezug auf ihre Wärmeleitung.

In dem Ausdrücke (XVII.) ist das specifische Gewicht σ hinlänglich bekannt, und die specifische Wärme γ lässt sich aus den Versuchen von Regnault angenähert berechnen. Betrachten wir insbesondere die einfachen und solche zusammengesetzte Gase, die bei der Verbindung keine Volumverminderung erlitten haben, so kann man bei diesen, wie schon gesagt, γ als gleich annehmen, und der Ausdruck für K nimmt dadurch die Form (XVIII.) an, welche ausser einem Zahlenfactor nur den Bruch $\frac{\epsilon}{\sqrt{\sigma}}$ enthält.

Die Grösse ϵ , die mittlere Weglänge der Molecüle, braucht für verschiedene Gase nicht gleich zu sein, und wir wissen nicht, wie die Weglängen bei verschiedenen Gasen sich unter einander verhalten. Indessen ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass sie für leichtere Gase kleiner sei als für schwerere, denn sie ist dem Radius der Wirkungssphäre umgekehrt proportional, und man wird schwerlich den leichteren Molecülen grössere Wirkungssphären zuschreiben, als den schwereren. Wenn demnach ϵ für leichtere Gase nicht kleiner ist, so muss der Bruch $\frac{\epsilon}{\sqrt{\sigma}}$ und somit das Wärmeleitungsvermögen bei ihnen grösser sein, als bei schwereren Gasen.

Dieses Resultat stimmt vollkommen mit den bisher bekannten Beobachtungsergebnissen überein und insbesondere mit den Ergebnissen der schönen Untersuchung von Magnus ¹⁾, in welcher die Strömungen der Gase, welche bei den Versuchen von Dulong und Petit gleichzeitig mit der eigentlichen Wärmeleitung stattgefunden haben, vermieden sind. Aus diesen Versuchen ergibt

¹⁾ [Pogg. Ann. Bd. CXII, S. 497.]

sich besonders auffällig, dass das leichteste Gas, das Wasserstoffgas, bedeutend besser leitet, als die übrigen Gase.

§. 30. Fassen wir zum Schlusse kurz die gewonnenen Resultate zusammen, so können wir dieselben folgendermaassen aussprechen.

1) Die Gase leiten die Wärme bedeutend schlechter als die Metalle. Eine ungefähre numerische Rechnung, bei welcher der von Maxwell für die mittlere Weglänge der Molecüle berechnete Werth angewandt ist, ergiebt für die atmosphärische Luft in der Nähe des Gefrierpunctes ein Leitungsvermögen, welches 1400mal kleiner ist, als das des Bleies.

2) Die Wärmeleitung ist von der Temperatur des Gases abhängig, und wächst mit der Temperatur in demselben Verhältnisse, wie die Schallgeschwindigkeit.

3) Die Wärmeleitung ist von dem Drucke, unter welchem das Gas steht, innerhalb gewisser Grenzen unabhängig.

4) Das Wärmeleitungsvermögen ist bei leichteren Gasen grösser als bei schwereren, und muss daher insbesondere beim Wasserstoff bedeutend grösser sein als bei allen anderen Gasen.

ABHANDLUNG XVII.

Ueber die Natur des Ozon.

Vorgetragen in der Züricher naturforschenden Gesellschaft am 8. März 1858; abgedruckt in Pogg. Ann. Aprilheft 1858, Bd. CIII, S. 644; Phil. Mag. 4th Ser. Vol. XVI, p. 45; Archives des sciences phys. et nat., Bibl. univ. de Genève 2^e série t. II, p. 150¹⁾.

Im Januarhefte des Phil. Mag.²⁾ S. 24 befindet sich ein Aufsatz von Schönbein, in welchem der Entdecker des Ozon eine neue Eigenschaft dieser merkwürdigen Modification des Sauerstoffs mittheilt. Während nämlich das Ozon auf die oxydirbaren Substanzen und selbst auf edle Metalle eine starke oxydirende Wirkung ausübt, hat Schönbein gefunden, dass Papierstreifen, welche mit Bleisuperoxyd gefärbt sind, wenn man sie feucht in stark ozonisirte Luft bringt, dort gebleicht werden, indem das Bleisuperoxyd zu Bleioxyd reducirt wird, wobei zugleich, wie Schönbein ander-

¹⁾ [Diese Abhandlung hätte nach der Zeit ihrer Veröffentlichung eigentlich auf Abhandlung XIV. folgen sollen, ich habe sie aber hierher gestellt, einerseits um die vorstehenden Abhandlungen, welche ihrem Inhalte nach zusammengehören, nicht von einander zu trennen, andererseits um diese Abhandlung mit derjenigen, welche als Abhandlung XVIII. folgt, zusammenzubringen.]

²⁾ [4th Ser. Vol. XV.]

weitig nachgewiesen hat, das Ozon zerstört, d. h. in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt wird.

Diese Mittheilung hat mich in der Ansicht, welche ich schon früher über die Natur des Ozon hatte, bestärkt, und ich glaube daher, dieselbe jetzt als eine Hypothese veröffentlichen zu dürfen.

In meiner Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“¹⁾, habe ich die Beziehungen, welche zwischen den Volumen der einfachen und zusammengesetzten Gase bestehen, durch die Annahme zu erklären gesucht, dass auch in einfachen Gasen mehrere Atome zu einem Molecüle verbunden sind, dass z. B. ein Sauerstoffmolecül aus zwei Atomen besteht. Ich glaube nun, dass es unter besonderen Umständen geschehen kann, dass von der grossen Anzahl von Molecülen, welche sich in einem gewissen Quantum Sauerstoffgas befinden, ein kleiner Theil in seine beiden Atome zerlegt wird, welche dann getrennt unter den übrigen Molecülen umherfliegen. *Diese vereinselten Sauerstoffatome, welche sich in ihrem Verhalten gegen fremde Körper natürlich von solchen Atomen, die je zwei zu Molecülen verbunden sind, unterscheiden müssen, sind meiner Ansicht nach das Ozon*²⁾.

Betrachten wir hiernach zunächst die wichtigsten Entstehungsweisen des Ozon.

Wenn in Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft Electricität ausströmt, oder wenn electriche Funken hindurchschlagen, so bildet sich dadurch Ozon, wobei die Art der Electricität, ob sie positiv oder negativ ist, keinen Unterschied macht. Diese Wirkung kann man wohl einfach der abstossenden Kraft der Electricität zuschreiben, indem die beiden Atome eines Molecüles, wenn sie mit gleicher Electricität geladen sind, in derselben Weise ausein-

¹⁾ [Abhandlung XIV. dieser Sammlung.]

²⁾ [Ich will hier gleich bemerken, dass es nur einen geringen, das eigentliche Wesen meiner Erklärung gar nicht berührenden Unterschied macht, wenn man annimmt, dass die Atome, welche aus der Zerlegung der gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle entstehen, nicht ganz frei bleiben, sondern sich mit noch unzerlegten Molecülen des umgebenden gewöhnlichen Sauerstoffs in loser Weise verbinden. Solche lose gebundenen Atome sind ebenso geeignet, die weiter unten erwähnten Wirkungen hervorzubringen, wie freie Atome. 1866.]

ander getrieben werden, wie man es an grösseren Körpern beobachtet.

Wenn Sauerstoff unter geeigneten Umständen durch Electrolyse aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird, so erhält man ihn ozonisirt. Dieses erklärt sich daraus, dass im Momente der Ausscheidung die Sauerstoffatome vereinzelt sind. Die meisten verbinden sich sogleich an der Electrode je zwei zu Molecülen, wobei vielleicht die Electrode selbst, wenn diese z. B. aus Platin besteht, mit wirksam ist. Ein kleiner Theil der Atome aber bleibt vereinzelt, und diese bilden das dem Sauerstoff beigemischte Ozon.

Eine dritte Entstehungsart endlich findet statt, wenn atmosphärische Luft in Berührung mit feuchtem Phosphor ist. Diesen Process kann man sich vielleicht so denken. Indem der Phosphor sich mit dem umgebenden Sauerstoff verbindet, muss eine Anzahl der mit ihm in Berührung kommenden Sauerstoffmolecüle in ihre zwei Atome zerlegt werden, und dabei kann es geschehen, dass er sich nicht mit beiden verbindet, sondern dass das eine durch die Wärmebewegung aus seiner Wirkungssphäre entfernt wird, und dann vereinzelt bleibt. Es ist möglich, dass hierbei noch ein besonderer Umstand wirksam ist. Aus der Electrolyse ist es bekannt, dass in der Verbindung *verschiedenartiger* Atome zu einem Molecüle ein Theil des Molecüls positiv electricisch und der andere negativ electricisch ist. Dieses findet vielleicht auch bei der Verbindung zweier *gleichartiger* Atome, also z. B. zweier Sauerstoffatome statt, indem auch von diesen das eine positiv und das andere negativ electricisch wird ¹⁾. Da nun bei der Oxydation des Phosphor der Sauerstoff jedenfalls als negativer Bestandtheil in die Verbindung tritt, so kann es sein, dass von den beiden Sauerstoffatomen, welche aus einem Molecüle entstehen, vorzugsweise das negative von dem Phosphor festgehalten wird, und das posi-

¹⁾ [Ich glaube hier daran erinnern zu dürfen, dass zu der Zeit, als ich dieses schrieb und veröffentlichte, in den Aufsätzen von Schönbein noch nicht von zwei verschiedenen Arten activen Sauerstoffs, sondern nur vom Ozon die Rede war. Erst in später erschienenen Aufsätzen sprach auch Schönbein die Ansicht aus, dass gewöhnlicher Sauerstoff aus zwei in verschiedenen Zuständen befindlichen Bestandtheilen bestehe, die er Ozon und

Antozon nannte und mit $\overset{0}{\ominus}$ und $\overset{0}{\oplus}$ bezeichnete. 1866.]

tive ungehindert, oder doch weniger gehindert fortfliegen kann. Wenn dieses dann auch später im Verlaufe seiner Bewegungen und seiner Berührungen mit anderen Gasmoleculen oder mit festen Wänden seinen positiv electricischen Zustand verliert, und dadurch zur Verbindung mit dem Phosphor geeigneter wird, so kann es in diese doch nicht eher eintreten, als bis es wieder einmal durch seine Bewegung in die Wirkungssphäre des Phosphor gelangt.

Bekanntlich finden bei der Ozonisirung durch Phosphor einige auffällige Erscheinungen statt, z. B. dass verdünnter Sauerstoff leichter ozonisirt wird, als dichter, und Sauerstoff, der mit Wasserstoff oder Stickstoff gemischt ist, leichter als reiner. Ich glaube, dass sich auch für manche dieser Nebenerscheinungen wahrscheinliche oder wenigstens mögliche Erklärungsgründe angeben lassen, indessen will ich auf diese hier nicht eingehen.

Der vorher als möglich erwähnte Umstand, dass in der Verbindung zweier Sauerstoffatome zu einem Molecul die beiden Atome entgegengesetzt electricische Zustände haben, kann auch zur Erklärung einiger anderer Erscheinungen dienen. Dass das in einer Sauerstoffmenge gebildete Ozon nicht nach kurzer Zeit von selbst wieder verschwindet, indem die getrennten Atome sich wieder zu Moleculen verbinden, hat seinen Grund vielleicht darin, dass, nachdem die freien Atome ihren electricischen Zustand verloren haben, damit auch ihr Bestreben, sich zu vereinigen, geringer geworden ist; wie ja auch Sauerstoff, selbst wenn er ozonisirt ist, mit Wasserstoff gemischt sein kann, ohne sich mit ihm zu verbinden ¹⁾.

Wenn ozonisirter Sauerstoff erhitzt wird, so wird dadurch das Ozon zerstört. Dieses lässt sich vielleicht daraus erklären, dass die hohe Temperatur gerade so, wie sie die Verbindung von Sauerstoff mit Wasserstoff und anderen oxydirbaren Substanzen veranlassen kann, auch die Vereinigung der getrennten Sauerstoffatome veranlasst.

Durch Versuche von Becquerel und Fremy hat sich gezeigt, dass eine gegebene Menge Sauerstoffgas sich durch electricische

¹⁾ [Wenn die Sauerstoffatome, welche das Ozon bilden, sich mit anderen gewöhnlichen Sauerstoffmoleculen in loser Weise verbunden haben, und wenn sie in den so entstandenen complicirteren Moleculen als negativ-electrische Bestandtheile enthalten sind, und sich daher sämmtlich in einem und demselben electricischen Zustande befinden, so wird dadurch ihr geringes Bestreben, sich gegenseitig zu zweiatomigen Moleculen zu verbinden, um so mehr erklärlich. 1866.]

Funken, wenn das Ozon mit dem Sauerstoff gemischt bleibt, nur bis zu einem gewissen Grade ozonisiren lässt, während, wenn das gebildete Ozon immer gleich beseitigt wird, z. B. durch Oxydation von Silber, nach und nach die ganze Sauerstoffmenge in Ozon verwandelt werden kann. Dieses deutet darauf hin, dass, wenn schon zu viele einzelne Atome in dem Gase enthalten sind, diese sich wieder unter einander verbinden, und es kann sein, dass die electricischen Funken selbst die Fähigkeit haben, unter veränderten Umständen auch die umgekehrte Wirkung zu üben, nämlich die Vereinigung getrennter Atome zu befördern, ähnlich wie sie die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff einleiten können.

Betrachten wir nun einige Wirkungen des Ozon.

Die Hauptwirkung, nämlich die starke Oxydation, kann nach der gegebenen Erklärung vom Ozon als von selbst verständlich angesehen werden, denn es ist klar, dass getrennte ¹⁾ Sauerstoffatome in Verbindungen mit fremden Körpern leichter eintreten können, als solche Atome, die schon unter sich zu je zweien verbunden sind, und aus dieser Verbindung erst gelöst werden müssen, um zur Verbindung mit anderen Stoffen geeignet zu werden.

In dieser Beziehung ist das Ozon mit dem Sauerstoff im *status nascens* zu vergleichen, nur dass bei dem letzteren noch der electricische Zustand mit in Betracht kommt. Wenn nämlich Sauerstoff aus einer Verbindung, in welcher er electronegativ war, ausgeschieden wird, so wird er in eine andere Verbindung, in welcher er auch electronegativ sein muss, aus doppeltem Grunde leicht eintreten, erstens weil die Atome noch vereinzelt sind, und zweitens, weil sie schon den richtigen electricischen Zustand haben. Es kann daher der Sauerstoff im *status nascens* in manchen Fällen an Wirksamkeit das Ozon noch übertreffen.

Eine mit der vorigen verwandte Wirkung ist die, dass eine Platinplatte durch Eintauchen in ozonisirten Sauerstoff galvanisch polarisirt wird. Bekanntlich werden die beiden Electroden, welche zur galvanischen Wasserzersetzung dienen, dadurch in der Weise polarisirt, dass sie für sich allein einen entgegengesetzten Strom hervorzubringen vermögen. Man erklärt dieses daraus, dass die eine Electrode mit einer Schicht von Wasserstoffgas und die andere mit einer Schicht von Sauerstoffgas belegt ist. Hiermit stimmt es auch überein, dass eine Platinplatte, welche in Wasserstoffgas

¹⁾ [Oder nur schwach an anderen Molecülen haftende. 1866.]

getaucht wird, dadurch ebenfalls positive Polarisation annimmt. Taucht man dagegen eine Platinplatte in gewöhnliches Sauerstoffgas, so tritt die entsprechende Erscheinung, welche man vielleicht erwarten könnte, dass die Platte hierdurch negativ polarisirt wird, nicht ein, und hierin scheint ein Widerspruch gegen die erwähnte Erklärung zu liegen. Indessen glaube ich, dass man sich von diesem Unterschiede folgendermaassen Rechenschaft geben kann. Da ein Wassermolecül aus *zwei* Atomen Wasserstoff und *einem* Atome Sauerstoff besteht, so können die Atome des Wasserstoffgases, welche ebenfalls, wie die des Sauerstoffgases, je zwei zu Molecülen vereinigt sind, in die Verbindung mit Sauerstoff eintreten, ohne ihre Vereinigung unter einander aufzugeben. Die Atome des Sauerstoffgases dagegen sind, so lange sie unter einander zu Molecülen vereinigt sind, zur Verbindung mit dem Wasserstoff nicht geeignet. Daher kann der Sauerstoff in seinem gewöhnlichen Zustande keine galvanische Polarisation hervorbringen, erhält aber diese Fähigkeit durch Ozonisation.

Neben der oxydirenden Wirkung kann das Ozon, wie Schönbein am Bleisuperoxyd nachgewiesen hat, auch die entgegengesetzte Wirkung der Desoxydation üben, und das Ozon selbst wird dabei in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt. Da das letztere in gleicher Weise bei der Berührung des Ozon mit anderen Superoxyden stattfindet, so liegt die Vermuthung nahe, dass auch die Desoxydation nicht auf das Bleisuperoxyd allein beschränkt ist. Diese Wirkung lässt sich ohne Schwierigkeit erklären. Denkt man sich nämlich ein Oxyd, welches seinen Sauerstoff oder einen Theil desselben leicht abgibt, in Berührung mit einem Gase, in welchem einzelne Sauerstoffatome sich bewegen, die sich mit zweiten Atomen zu verbinden suchen, so werden diese, indem sie mit dem Oxyde in Berührung kommen, ihm die nur schwach gebundenen Atome entziehen können, wodurch die doppelte Wirkung, die Reduction des Oxydes und das Verschwinden des Ozon zugleich erklärt ist.

Das Verhalten des Ozon ist in mancher Beziehung dem der Superoxyde ähnlich. Wasserstoffsuperoxyd z. B. hat bekanntlich eine starke oxydirende Wirkung, indem es sein zweites Sauerstoffatom leicht abgibt. Bringt man dagegen Wasserstoffsuperoxyd mit Oxyden edler Metalle oder mit gewissen metallischen Superoxyden zusammen, so findet eine gegenseitige Reduction statt. Hierbei darf man wohl annehmen, dass die Sauerstoffatome,

welche aus dem Wasserstoffsperoxyd ausscheiden, sich mit denen, welche aus den metallischen Oxyden oder Superoxyden frei werden, zu Moleculen vereinigen.

Es kann bei dieser Erscheinung die Frage entstehen, weshalb die Atome des Ozon für sich allein, oder die in einem einzelnen Oxyde oder Superoxyde enthaltenen und leicht trennbaren Sauerstoffatome sich nicht eben so leicht unter einander vereinigen können, als die Atome zweier verschiedenartiger Stoffe sich gegenseitig vereinigen. Dabei können aber mancherlei Nebenumstände von Einfluss sein. Zunächst ist der Aggregatzustand zu berücksichtigen. In einem festen Metalloxyde oder -superoxyde sind die einzelnen Theile in unveränderlicher Lage zu einander, und man kann daher annehmen, dass die Sauerstoffatome nicht in solche Berührung mit einander kommen, wie zur Vereinigung nothwendig ist. Ein flüssiger Körper dagegen schmiegt sich an den festen besser an, und seine Theilchen besitzen zugleich die nöthige Beweglichkeit, und ebenso verhält es sich mit einem luftförmigen Körper, der ausserdem an der Oberfläche des festen Körpers noch eine Verdichtung erleidet. Ferner kann es sein, dass der gleiche electricische Zustand, in welchem sich die Sauerstoffatome einer bestimmten Verbindung befinden, sie zur Vereinigung unter einander weniger geneigt macht, als zur Vereinigung mit dem unelectricischen Ozon, oder mit den Sauerstoffatomen einer anderen Verbindung, deren electricischer Zustand möglicherweise ein anderer sein kann. Auch das electricische Leitungsvermögen der Stoffe kann in Betracht kommen, indem die zur Vereinigung nothwendigen Aenderungen des electricischen Zustandes in Berührung mit metallischen Körpern leichter geschehen können, als im Inneren schlecht leitender Körper. Vielleicht lassen sich auch noch andere Gründe zur Beantwortung jener Frage beibringen, indessen werden die angeführten schon genügen, um wenigstens zu zeigen, wie viele Umstände hier zusammenwirken können, und dass man daher nicht erwarten darf, eine einfache Gesetzmässigkeit zu finden, welche für alle Fälle gültig bleibt.

[Bei der ersten Veröffentlichung dieser kleinen Abhandlung hatte ich zum Schlusse noch eine Bemerkung über Beobachtungen der Dichtigkeit des Ozon, welche kurz vorher von Andrews und Tait angestellt waren, hinzugefügt. Ich glaubte damals, das Ergebniss dieser Beobachtungen widerspreche meiner Erklärung

des Ozon; indessen habe ich später erkannt, dass dieser Widerspruch nur scheinbar ist, indem er nicht die Hauptsache meiner Erklärung, sondern nur den schon oben (S. 328, Anmerkung) erwähnten ganz untergeordneten Nebenpunct betrifft. Es wird hiervon in der folgenden Abhandlung noch weiter die Rede sein. 1866.]

ABHANDLUNG XVIII.

Ueber den Unterschied zwischen activem und gewöhnlichem Sauerstoff.

Vorgetragen in der Züricher naturforschenden Gesellschaft am 19. October 1863; abgedruckt in der *Vierteljahrsschrift* dieser Gesellschaft Bd. VIII, S. 345; Pogg. Ann. Februarheft 1864, Bd. CXXI, S. 250; Phil. Mag. 4th Ser. Vol. XXVII, p. 261.

In einer im März 1858 mitgetheilten Abhandlung „über die Natur des Ozon“¹⁾ habe ich von dieser Modification des Sauerstoffs eine Erklärung gegeben, welche mit meinen kurz vorher veröffentlichten Ansichten über den inneren Zustand der Körper, insbesondere der Gase, im Zusammenhange stand. Damals waren unsere Kenntnisse vom activen Sauerstoff noch viel geringer als jetzt. Der Gegensatz zwischen Ozon und Antozon war noch nicht entdeckt. Man wusste nur, dass der Sauerstoff durch verschiedene Processe in einen erregten Zustand gebracht werden kann, in welchem er stärker oxydirend wirkt als gewöhnlicher Sauerstoff, und diesen so veränderten Sauerstoff nannte man Ozon. Neben der oxydirenden Wirkung war eben damals von Schönbein zum ersten Male auch eine desoxydirende Wirkung beobachtet, nämlich die Desoxydation von Bleisuperoxyd, und die

¹⁾ [Abhandlung XVII. dieser Sammlung.]

Veröffentlichung dieser Beobachtung¹⁾ war es, welche mir zur Mittheilung meiner Ansichten über das Ozon Veranlassung gab.

Seitdem sind viele und wichtige experimentelle Untersuchungen über den activen Sauerstoff gemacht. Schönbein selbst hat seine Epoche machende Entdeckung des Ozon durch den Nachweis des Unterschiedes zwischen Ozon und Antozon vervollständigt. Unter den anderen Arbeiten muss ich vorzugsweise die höchst interessante Schrift von G. Meissner „Untersuchungen über den Sauerstoff“ hervorheben, ferner die fortgesetzten Untersuchungen von Andrews und Tait²⁾, und die schönen von v. Babo³⁾ und Soret⁴⁾ angestellten Beobachtungen.

Die Resultate dieser neueren Untersuchungen haben den Haupttheil meiner Erklärung in auffälliger Weise bestätigt; in zwei Punkten aber, welche von nur untergeordneter Bedeutung sind, stimmen sie nicht ganz mit derselben überein. Diese Abweichungen können vielleicht bei manchen Lesern Bedenken gegen die Richtigkeit meiner Erklärung erregen, da es nicht immer leicht ist, das Wesentliche einer Erklärung vom Unwesentlichen zu unterscheiden, und diese Unterscheidung im vorliegenden Falle noch dadurch erschwert wird, dass ich selbst in meiner ersten Darstellung auf einen unwesentlichen Punct ein grösseres Gewicht gelegt habe, als nöthig war. Ich halte es daher für zweckmässig, noch einmal auf den Gegenstand zurückzukommen, um mich darüber auszusprechen, bis wie weit ich meine Erklärung auch jetzt noch für richtig halte, und in welchen Puncten dagegen, meiner Ansicht nach, durch die neueren Untersuchungen kleine Aenderungen nothwendig geworden sind.

In meiner Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“⁵⁾, habe ich den Schluss gezogen, dass im gewöhnlichen Sauerstoff die Atome nicht ganz vereinzelt, sondern je zwei zu Molecülen verbunden sind, einen Schluss, welcher auch mit den von Gerhardt über die Constitution der Gasmolecüle geäusserten Ansichten übereinstimmt, nur dass Gerhardt sich gerade über den Sauerstoff weniger bestimmt ausgesprochen hat,

1) *Phil. Mag.* Januarheft 1858, S. 24.

2) *Phil. Trans. of the Royal Soc. of London for 1860*, p. 113.

3) Berichte der naturf. Gesellschaft zu Freiburg i. Br. Bd. III, Heft I.

4) *Comptes rendus t. LVII*, p. 604 (October 1863).

5) [Abhandlung XIV. dieser Sammlung.]

als ich, indem er nur sagt¹⁾: „das freie Sauerstoffatom ist aus mehreren (wenigstens zwei) Atomen zusammengesetzt.“ Auf diesem früher von mir gezogenen Schlusse fussend, gab ich von dem in gewöhnlichem Sauerstoffe enthaltenen activen Sauerstoffe, welchen man damals ohne Unterschied Ozon nannte, die Erklärung, dass er aus einzelnen, also nicht paarweise zu Molecülen verbundenen Atomen bestehe, welche sich unter den gewöhnlichen Molecülen zerstreut befinden.

Indem ich diese Erklärung mit den damals bekannten That- sachen verglich, und dazu zunächst die wichtigsten Entstehungs- weisen des Ozon betrachtete, fand ich Gelegenheit, auch auf den Zustand der beiden in einem gewöhnlichen Sauerstoffmolecül ent- haltenen Atome näher einzugehen, und meine Ansicht darüber zu äussern. Ich sagte nämlich, dass man sich den Process, welcher stattfindet, wenn durch Berührung von atmosphärischer Luft mit feuchtem Phosphor Ozon entsteht, vielleicht folgendermaassen denken könne²⁾: „Indem der Phosphor sich mit dem umgebenden Sauerstoff verbindet, muss eine Anzahl der mit ihm in Berührung kommenden Sauerstoffmolecüle in ihre Atome zerlegt werden, und dabei kann es geschehen, dass er sich nicht mit beiden verbindet, sondern dass das eine durch die Wärmebewegung aus seiner Wir- kungssphäre entfernt wird und dann vereinzelt bleibt. Es ist möglich, dass hierbei noch ein besonderer Umstand wirksam ist. Aus der Electrolyse ist es bekannt, dass in der Verbindung *ver- schiedenartiger* Atome zu einem Molecüle ein Theil des Molecüls positiv electricisch und der andere negativ electricisch ist. Dieses findet vielleicht auch bei der Verbindung zweier *gleichartiger* Atome, also z. B. zweier Sauerstoffatome statt, indem auch von diesen das eine positiv und das andere negativ electricisch wird. Da nun bei der Oxydation des Phosphor der Sauerstoff jedenfalls als negativer Bestandtheil in die Verbindung tritt, so kann es sein, dass von den beiden Sauerstoffatomen, welche aus einem Molecül entstehen, vorzugsweise das negative von dem Phosphor festgehalten wird, und das positive ungehindert, oder doch we- niger gehindert, fortfliegen kann.“

¹⁾ Gerhardt, Lehrbuch der organischen Chemie, in deutscher Ueber- setzung herausgegeben von Wagner, Bd. IV, S. 612 [französische Ausgabe t. IV, p. 574].

²⁾ [Oben S. 329].

In diesen Sätzen, und wiederholt auch noch im weiteren Verlaufe der Abhandlung, ist, soviel ich weiss, zum ersten Male und zu einer Zeit, wo noch keine experimentellen Data vorlagen, die dazu nöthigten, die Ansicht ausgesprochen, dass die beiden in einem gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle enthaltenen Atome entgegengesetzt electriche Zustände haben. Diese Ansicht ist durch die bald darauf gemachte Entdeckung, dass es zwei Arten von activem Sauerstoffe giebt, welche Schönbein durch die Worte Ozon und Antozon unterschieden hat, und dass diese beiden sich zu gewöhnlichem Sauerstoffe verbinden können, in merkwürdiger Weise bestätigt.

Was den Umstand anbetrifft, dass der active Sauerstoff sowohl oxydirend als auch desoxydirend wirken kann, so gab ich davon folgende Erklärung. Ungepaarte Atome können in Verbindungen mit anderen Stoffen leichter eintreten, als solche, die schon unter sich zu je zweien verbunden sind, und aus dieser Verbindung erst gelöst werden müssen, um zur Verbindung mit anderen Stoffen geeignet zu werden, jene werden daher stärker oxydirend wirken als diese. Denkt man sich ferner ein Oxyd resp. Superoxyd, welches seinen Sauerstoff oder einen Theil desselben leicht abgiebt, in Berührung mit einem Gase, in welchem sich Sauerstoffatome befinden, die das Bestreben haben, sich mit zweiten Atomen zu verbinden, so werden diese dem Oxyde die schwach gebundenen Atome entziehen können, wodurch gleichzeitig das Oxyd reducirt und der active Sauerstoff in gewöhnlichen übergeführt wird.

In Bezug auf diese doppelte Wirkung der Oxydation und Desoxydation verglich ich den activen Sauerstoff, wie er in gewöhnlichem Sauerstoffe enthalten sein kann, mit demjenigen Sauerstoffe, welcher sich in gewissen Superoxyden oder in Oxyden edler Metalle lose gebunden befindet, und indem ich Wasserstoffsuperoxyd als Beispiel wählte, sagte ich ¹⁾: „Wasserstoffsuperoxyd z. B. hat bekanntlich eine starke oxydirende Wirkung, indem es sein zweites Sauerstoffatom leicht abgiebt. Bringt man dagegen Wasserstoffsuperoxyd mit Oxyden edler Metalle oder mit gewissen metallischen Superoxyden zusammen, so findet eine gegenseitige Reduction statt. Hierbei darf man wohl annehmen, dass die Sauerstoffatome, welche aus dem Wasserstoffsuperoxyd

¹⁾ [Oben S. 332.]

ausscheiden, sich mit denen, welche aus den metallischen Oxyden oder Superoxyden frei werden, zu Molecülen vereinigen.“

Ich stellte dann die Frage auf, weshalb die in einem einzelnen Oxyde oder Superoxyde enthaltenen und leicht trennbaren Sauerstoffatome sich nicht ebenso leicht unter sich vereinigen können, wie die Sauerstoffatome einer Verbindung sich mit denen einer anderen Verbindung vereinigen. Unter den Gründen, welche ich zur Beantwortung als möglich bezeichnete, kommt auch der vor, dass die Sauerstoffatome verschiedener Verbindungen sich in verschiedenen electricischen Zuständen befinden können und der electricische Unterschied die Atome der einen Verbindung zur Vereinigung mit den Atomen der andern Verbindung geeigneter machen kann, als zur Vereinigung unter sich selbst.

Ueber die gegenseitige Reduction zweier Superoxyde hat Brodie in einer in den Londoner *Philos. Transact.* für 1850 veröffentlichten schönen Abhandlung, welche mir bei der Abfassung meines Aufsatzes unbekannt war, eine Ansicht ausgesprochen, welche in einem Punkte der von mir ausgesprochenen ähnlich ist, in anderen Punkten aber wesentlich von ihr abweicht. Brodie nimmt an, dass der Sauerstoff der beiden Verbindungen, welche auf einander einwirken, verschiedene chemische Zustände habe. Er sagt, der Sauerstoff sei in den Verbindungen *chemically polar*, und unterscheidet den positiv polaren und den negativ polaren Zustand. Zwei Quantitäten Sauerstoff, welche sich in diesen beiden Zuständen befinden, suchen sich unter einander chemisch zu verbinden, ebenso wie Sauerstoff und Wasserstoff sich verbinden können. Die Frage, worauf die chemische Verschiedenheit der beiden Sauerstoffmengen beruht, und wie die Molecüle beschaffen sind, entscheidet er nicht, sondern erklärt diese Frage am Schlusse seiner Abhandlung ausdrücklich für eine offene. Seine Ansicht scheint sich indessen dahin zu neigen, dass die Stoffe, welche in der Chemie als einfache betrachtet werden, selbst noch wieder aus anderen zusammengesetzt sind, „*that they consist of yet other and further elements.*“ Vom Sauerstoffe speciell sagt er: „*On this view, the real fact which lay hid under these phenomena, might be the synthesis of the oxygen from the ultimate and further elements of which the oxygen consisted.*“

Meine Erklärung dagegen führt die Erscheinungen ganz bestimmt auf eine einfache Molecularconstitution zurück, indem sie davon ausgeht, dass die Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffs

zweiatomig sind, und dass die Atome das Bestreben haben, sich, wenn sie frei sind, wieder paarweise zu Molecülen zu vereinigen. Wenn zwischen zwei Sauerstoffatomen ein electricischer Gegensatz besteht, so wird dadurch ihre Vereinigung befördert; aber selbst wenn dieser Gegensatz nicht besteht, so ist die Tendenz zur Vereinigung doch vorhanden, und der electricische Gegensatz bildet sich dann bei der Vereinigung von selbst. Auf diese Weise erklärt es sich, dass die Sauerstoffatome einer Verbindung sich zwar leichter mit den Sauerstoffatomen einer andern Verbindung, welche einen andern electricischen Zustand haben, vereinigen, dass aber unter geeigneten Umständen, z. B. bei erhöhter Temperatur, auch die Sauerstoffatome einer einzelnen Verbindung aus dieser austreten und sich unter einander zu Molecülen vereinigen können, und dass dadurch Sauerstoff von derselben Art entsteht, wie wenn zwei in verschiedenen Verbindungen enthaltene Sauerstoffmengen zusammentreten. Brodie's Ansicht, nach der nur solche Sauerstoffmengen, welche entgegengesetzte chemische Polarität haben, sich unter einander zu verbinden suchen, lässt diesen letzten Vorgang ganz unerklärt, und auch in den übrigen Vorgängen bleibt eine grössere Unbestimmtheit, als bei meiner Erklärung.

Nach dem bisher Gesagten kann ich dasjenige, was ich von meiner in der früheren Abhandlung ausgesprochenen Ansicht auch jetzt, nach den neueren Entdeckungen, noch glaube unverändert festhalten zu dürfen, kurz in folgende zwei Sätze zusammenfassen, von denen der eine dort von vornherein den Hauptpunkt meiner Erklärung bildete, und der andere im Verlaufe der Auseinandersetzungen als ein wahrscheinlicher Satz mit zu Hülfe genommen wurde: 1) *Gewöhnlicher Sauerstoff besteht aus gepaarten, activer Sauerstoff aus ungepaarten Atomen*¹⁾. 2) *Die beiden Atome, welche ein Molecül gewöhnlichen Sauerstoffs bilden, befinden sich in entgegengesetzten electricischen Zuständen.*

Ich gehe nun dazu über, die beiden Punkte zu besprechen, in welchen ich glaube, meine ursprünglich ausgesprochene Ansicht ändern zu müssen.

¹⁾ [Unter *gepaarten* Atomen verstehe ich hier solche Atome, von denen je *zwei* zu einem Molecüle verbunden sind, und unter *ungepaarten* Atomen solche, die sich nicht in dieser bestimmten Verbindung zu je *zweien* befinden und die leichter, als so verbundene Atome, einzeln in Wirksamkeit treten können. 1866.]

Zu jener Zeit war, wie schon erwähnt, nichts davon bekannt, dass es ausser dem Ozon noch eine zweite Art von activem Sauerstoffe gebe, und vom Ozon wusste man noch nicht, dass in seinem Verhalten zu dem in verschiedenen Verbindungen befindlichen Sauerstoffe irgend ein Unterschied der Art stattfindet, wie in dem Verhalten einer Electricität zu der gleichartigen oder zu der entgegengesetzten Electricität. Ich glaubte es daher als eine Thatsache betrachten zu müssen, dass ein solcher Unterschied nicht bestehe. Da nun einerseits nach meiner Ansicht über den Zustand der gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle vorzusetzen war, dass die Atome eines Molecils im Momente, wo sie sich trennen, entgegengesetzt electricisch seien; da ich aber andererseits es für eine durch Beobachtungen festgestellte Thatsache hielt, dass der durch diese Trennung entstandene active Sauerstoff bei seinem weitem Fortbestehen keine Eigenschaften besitze, welche diesem electricischen Gegensatze entsprechen, so machte ich die Annahme, dass der electro-positive oder electro-negative Zustand, welchen die Atome im Momente der Trennung haben, sich nachher verliere, und die Atome electricisch neutral werden. Man wird aber zugestehen, dass diese Annahme nicht durch die meiner Erklärung zu Grunde liegende Idee nothwendig bedingt war, sondern dass es nur eine Nebenannahme ist, die zu Hülfe genommen werden musste, um dem damals vorausgesetzten Sachverhalte zu genügen. Sie kann daher, soweit die verbesserten Kenntnisse über den Sachverhalt es erfordern, aufgegeben und abgeändert werden, ohne dass die Grundidee meiner Erklärung davon berührt wird.

Es kommen in der Chemie häufig Fälle vor, wo eine gegebene Quantität Sauerstoff sich vollständig mit einem andern Stoffe verbindet, und zwar so, dass alle Atome dieses Sauerstoffs in der Verbindung in gleicher Weise enthalten sind, und daher auch alle einen und denselben electricischen Zustand, in den meisten Fällen den electro-negativen, haben müssen. Wenn nun der obigen Annahme gemäss in dem Sauerstoffe, bevor er die Verbindung mit dem andern Stoffe eingeht, die Hälfte der Atome electro-positiv und die andere Hälfte electro-negativ ist, so muss beim Entstehen der Verbindung die eine Hälfte der Atome ihren electricischen Zustand ändern. Ebenso kommen umgekehrt Fälle vor, wo Sauerstoff aus einer Verbindung ausgeschieden wird, und wo im Momente der Ausscheidung, wie man voraussetzen darf, alle Atome gleichen electricischen Zustand haben, während nachher, nachdem

der frei gewordene Sauerstoff in seinen gewöhnlichen Zustand übergegangen ist, die Atome, der Annahme nach, zur Hälfte positiv und zur Hälfte negativ sind. Hiernach darf man die electriche Verschiedenheit der Sauerstoffatome nicht so auffassen, als ob es zwei Arten von Sauerstoffatomen gäbe, von denen die einen ein für allemal electro-positiv, und die anderen ein für allemal electro-negativ sind, sondern man muss die Möglichkeit des Ueberganges aus dem einen Zustande in den andern zugestehen.

Darin liegt zugleich die Möglichkeit ausgesprochen, dass die Atome, wenigstens momentan, sich auch in Zwischenzuständen befinden, und unter andern auch unelectrisch sein können. Ob aber die Uebergänge immer plötzlich stattfinden, oder ob die Atome auch in jenen Zwischenzuständen für längere Zeit verharren und von einem zum andern allmählig übergehen können, ist damit noch nicht entschieden, sondern kann nur aus Beobachtungsdaten geschlossen werden.

Beim Ozon im engeren Sinne sprechen die von Schönbein in neuerer Zeit beobachteten Thatsachen dafür, dass die activen Atome, welche das Ozon bilden, electro-negativ sind, und diesen electriche Zustand so lange, wie das Ozon als solches besteht, unveränderlich beibehalten. Wie sich das Antozon in Bezug auf die Beständigkeit seines electriche Zustandes verhält, lässt sich aus den bisher bekannten Thatsachen noch nicht mit Sicherheit entnehmen.

Der zweite Punkt, in welchem ich glaube meine ursprünglich gegebene Erklärung etwas ändern zu müssen, hängt mit den Volumenänderungen zusammen, welche der Sauerstoff dadurch erleidet, dass ein Theil desselben aus dem gewöhnlichen in den activen Zustand oder umgekehrt übergeht.

In der schon citirten Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“, habe ich alle Volumenverhältnisse gasförmiger Körper auf den einen Satz zurückgeführt, „dass bei gleicher Temperatur die einzelnen Molecüle aller Gase in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben.“ Wenn dieser Satz richtig ist, so müssen von allen Gasen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke in gleichen Räumen gleich viele Molecüle sein. Betrachtet man nun eine gewisse Menge gewöhnlichen Sauerstoffs, so sind darin meiner Ansicht nach die Atome paarweise zu Molecülen verbunden. Werden bei der Erregung dieses Sauerstoffs eine Anzahl von Molecülen

in ihre Atome zerlegt, so fragt es sich nun, wie sich diese einzelnen Atome verhalten, ob sie vereinzelt bleiben und für sich allein ihre Bewegungen machen, so dass jedes dieser Atome in dem Gase die Rolle eines Molecüls spielt, oder ob sie irgend welche andere Verbindungen eingehen.

Ich habe bei meiner ersten Erklärung angenommen, dass die getrennten Atome vereinzelt bleiben und Molecüle für sich bilden, so dass also im erregten Sauerstoffe mehr Molecüle enthalten seien, als in derselben Quantität Sauerstoff im unerregten Zustande, und daraus schloss ich, dass der Sauerstoff im erregten Zustande ein grösseres Volumen einnehme, als im unerregten. Es existirten damals freilich schon Versuche über die Dichtigkeit des Ozon von Andrews und Tait¹⁾, welche das jener Annahme widersprechende Resultat gegeben hatten, dass ozonhaltiger Sauerstoff, wenn das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt wird, dabei an Volumen zunimmt; diese Versuche standen aber damals noch so isolirt da, und schienen mir wegen ihrer Schwierigkeit so viele mögliche Fehlerquellen zu enthalten, dass ich, ohne die Geschicklichkeit und Sorgfalt jener Forscher in Zweifel zu ziehen, doch glaubte, meinen Bedenken an der Zuverlässigkeit des Resultats noch Raum geben und meine Annahme festhalten zu dürfen.

Seitdem haben dieselben beiden Forscher ihre Untersuchung des Gegenstandes fortgesetzt, und auch von Babo und Soret haben Beobachtungen darüber angestellt. Durch diese Untersuchungen, bei deren Beschreibung die betreffenden Autoren immer nur von Ozon und nicht von zwei Arten von activem Sauerstoffe sprechen, hat sich jenes früher gefundene Resultat, dass ozonhaltiger Sauerstoff ein geringeres Volumen einnimmt, als dieselbe Menge Sauerstoff, wenn sie sich durchweg im gewöhnlichen Zustande befindet, vollkommen bestätigt, und als specielles Ergebniss hat sich noch herausgestellt, dass die Differenz zwischen den beiden Volumen gerade so gross ist, als ob der Theil des Sauerstoffs, welcher sich im Zustande von Ozon befindet, gar nicht existirte.

Es fragt sich nun, ob und in welcher Weise meine Erklärung, dass der active Sauerstoff sich vom gewöhnlichen dadurch unterscheidet, dass er aus ungepaarten Atomen besteht, mit dieser in Bezug auf das Volumen gefundenen Thatsache in Einklang zu

¹⁾ *Proc. of the R. Soc. of London Vol. VIII, p. 496, und Pogg. Ann. Bd. CII, S. 625.*

bringen ist. Man muss es nach diesen Beobachtungen als ausgemacht betrachten, dass die ungepaarten Atome, aus welchen das Ozon besteht, nicht vereinzelt bleiben und Molecüle für sich bilden, sondern sich irgendwie an die Molecüle des umgebenden gewöhnlichen Sauerstoffs anschliessen, und mit ihnen zusammen complicirtere Molecüle bilden. Um aber dabei doch das Wesentliche meiner Erklärung aufrecht zu erhalten, muss man über die Constitution der so entstandenen complicirteren Molecüle bestimmte Annahmen machen.

Man muss nämlich zunächst annehmen, dass die complicirteren Molecüle nicht aus mehreren Atompaaren bestehen, wie wenn mehrere gewöhnliche Sauerstoffmolecüle sich unter einander verbunden hätten, sondern, dass die Atome, welche den activen Sauerstoff bilden, als *ungepaarte* Atome in den Molecülen enthalten sind. Der einfachste Fall der Art ist der, wenn jedes der complicirteren Molecüle aus einem Atompaare und einem damit verbundenen activen Atome besteht; sollten aber mehrere active Atome in ihm vorkommen, so müssten diese sich in solchen Lagen befinden, dass sie keine unter sich verbundenen Paare bilden, sondern als einzelne Atome an dem Molecüle haften, und als solche auch von ihm ausgeschieden werden können. Ferner muss man, um die starke oxydirende Wirkung des activen Sauerstoffs zu erklären, annehmen, dass es leichter ist, jene ungepaarten Atome von den Molecülen zu trennen, als zwei zu einem Paare verbundene Atome von einander zu scheiden, dass also im Verhältnisse zu der Kraft, mit welcher zwei gepaarte Atome sich gegenseitig festhalten, die ungepaarten Atome nur lose gebunden sind.

Hiernach besteht die zweite Aenderung, welche ich glaube mit meiner Erklärung vornehmen zu müssen, einfach darin, dass ich, anstatt die ungepaarten Atome als vollkommen frei zu betrachten, nur sage, sie können möglicher Weise *entweder frei oder lose gebunden* sein.

Der Fall, wo ein Atom an irgend ein Molecül lose gebunden ist, ist von dem, wo es frei ist, in chemischer Beziehung sehr wenig verschieden, und es hätte um so näher gelegen, ihn bei meiner ersten Erklärung gleich mit ins Auge zu fassen, als ich selbst schon den in reinem Sauerstoffe enthaltenen activen Sauerstoff mit solchem Sauerstoffe verglich, der in Superoxyden oder Oxyden edler Metalle lose gebunden vorkommt. Ich muss es daher als eine Unachtsamkeit eingestehen, dass ich damals auf den

Punkt, dass die Atome ganz frei seien, irgend ein Gewicht legte, und aus diesem Grunde das Resultat der ersten Beobachtungen von Andrews und Tait für unwahrscheinlich hielt, und dass ich nicht vielmehr von vornherein jene beiden Fälle als gleich möglich bezeichnete. Wenn man die Alternative stellt, dass die ungepaarten Atome frei oder lose gebunden sein können, so umfasst die Erklärung nicht nur den in reinem Sauerstoffe enthaltenen activen Sauerstoff und den, welcher in irgend einer chemischen Verbindung in solcher Weise enthalten ist, dass er leicht in andere Verbindungen übertritt, und insofern activ genannt werden kann, sondern auch den Sauerstoff in *status nascens*.

Ich will nun noch einige Bemerkungen darüber machen, wie man sich, meiner Ansicht nach, die in reinem Sauerstoffe befindlichen complicirteren Molecüle, welche die activen Atome enthalten, etwa constituirt denken kann. Dabei muss ich aber ausdrücklich hervorheben, dass ich das, was hierüber zu sagen ist, nicht als nothwendig mit zu meiner Erklärung gehörig betrachte, sondern glaube, dass man die Erklärung, soweit sie im Vorigen enthalten ist, annehmen kann, selbst wenn man über die Specialitäten der Molecularconstitution noch verschiedener Ansicht sein sollte. Ich will daher, bevor ich zu diesen Bemerkungen übergehe, das Wesentliche meiner Erklärung in der den neueren Entdeckungen angepassten Form noch einmal kurz zusammenfassen:

Die Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffs sind zweiatomig, und enthalten je ein electro-positives und ein electro-negatives Atom. Der active Sauerstoff besteht aus ungepaarten Atomen, welche entweder frei oder lose gebunden sein können, und je nachdem diese Atome electro-negativ oder electro-positiv sind, bilden sie Ozon oder Antozon.

Alle oben genannten Beobachter, welche gefunden haben, dass ozonhaltiger Sauerstoff ein kleineres Volumen einnimmt, als gewöhnlicher, sind darüber einig, dass im ersteren complicirtere Molecüle vorkommen müssen, als im letzteren. In der That ist dieses auch, wie schon gesagt, als ein unmittelbares Ergebniss jener Beobachtungen anzusehen, sofern man den Satz, dass das Volumen eines Gases der Anzahl seiner Molecüle proportional ist, als feststehend betrachtet. Ueber die Art, wie man sich die Zusammensetzung der Molecüle zu denken habe, sind sie aber verschiedener Ansicht.

Andrews und Tait knüpfen ihre Betrachtung an Versuche,

welche sie mit zusammengesetzten Gasen, besonders mit Stickstoffoxyd und Kohlenoxyd angestellt haben. Als sie innerhalb dieser Gase dieselben electricischen Entladungen stattfinden liessen, durch welche sie die Erregung des Sauerstoffs bewirkt hatten, beobachteten sie ebenso, wie bei diesem, Volumenverringern, welche sie daraus erklären, dass die Bestandtheile der betreffenden Gase unter dem Einflusse der Entladungen theilweise aus ihren bisherigen Verbindungen gelöst und in andere Verbindungen übergeführt werden, welche ein geringeres Volumen einnehmen. Hiervon ausgehend sprechen sie die Vermuthung aus, dass auch der Sauerstoff nicht, wie man bis jetzt annimmt, ein einfacher, sondern ein chemisch zusammengesetzter Stoff sei, dessen Bestandtheile sich ebenfalls in verschiedener Weise unter einander verbinden können. Diese Erklärungsweise, welche mit der Brodie'schen übereinstimmt, weicht von den sonst verbreiteten Ansichten so sehr ab, dass man, wie ich glaube, nur dann auf sie eingehen dürfte, wenn keine andere Erklärung möglich wäre.

Von Babo schliesst sich einer früher von Weltzien ¹⁾ ausgesprochenen Ansicht an, welche meiner Erklärung entgegengesetzt ist, indem sie dahin geht, dass der gewöhnliche Sauerstoff aus einfachen Atomen und das Ozon aus zweiatomigen Molecülen bestehe, und er verspricht, seine Gründe dafür in einer späteren Abhandlung zu entwickeln ²⁾. Dieser Ansicht kann ich in keiner Weise beipflichten, da schon die Vergleichung des Volumens des Sauerstoffs mit den Volumen seiner Verbindungen mich, ganz unabhängig vom Ozon, zu der Annahme geführt hatte, dass der Sauerstoff aus zweiatomigen Molecülen bestehen müsse, und ich ferner nicht einsehe, wie sich die Wirkungen des Ozon und die gegenseitige Verbindung von Ozon und Antozon zu gewöhnlichem Sauerstoffe erklären sollen, wenn die Molecüle des Sauerstoffs als einatomig vorausgesetzt werden. Ich muss natürlich, bevor ich weiter auf

1) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 128.

2) [Mit Bezug auf die Worte: „und er verspricht, seine Gründe dafür in einer späteren Abhandlung zu entwickeln“ sagt Hr. Weltzien in den *Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. CXXVIII, S. 164, dieses sei ein Irrthum, indem er kein solches Versprechen gegeben habe. Ich denke aber, dass jeder, der meinen Satz mit einiger Aufmerksamkeit liest, erkennen wird, dass jene Worte sich gar nicht auf Hrn. Weltzien, sondern auf Hrn. von Babo beziehen. 1866.]

die Beurtheilung dieser Ansicht eingehen kann, abwarten, welche Gründe von Babo für dieselbe beibringen wird.

Soret spricht über die Art der Zusammensetzung der Molecüle keine bestimmte Ansicht aus. Er erklärt es zuerst als ein Ergebniss der Beobachtungen, dass das Ozon Molecüle von mehr Atomen haben müsse, als der gewöhnliche Sauerstoff, und indem er dann anführt, dass eine grosse Anzahl von Chemikern und Physikern jetzt annehmen, dass beim gewöhnlichen Sauerstoffe die Molecüle schon zweiatomig seien, sagt er, dass man dieser Annahme gemäss den Molecülen des Ozon mehr als zwei Atome zuschreiben müsse. Er erörtert dann zunächst als Beispiel den einfachsten Fall, dass ein Molecül aus drei Atomen bestehe, und fährt dann fort: *„Il est clair que rien dans les faits connus ne prouve que l'ozone resulte du groupement de 3 atomes plutôt que de 4, 5 etc.; pour déterminer ce nombre il faudrait connaître la densité de ce corps.“* In einer Anmerkung sagt er, da nach den Versuchen von Sainte-Claire Deville und Troost und von Bineau die Dichtigkeit des Schwefeldampfes in der Nähe des Siedepunctes dreimal so gross sei, als bei sehr hohen Temperaturen, so existire vielleicht eine Analogie zwischen diesen beiden Zuständen des Schwefels und den beiden allotropen Zuständen des Sauerstoffs, in welchem Falle man beim Ozon eine solche Molecularconstitution voraussetzen müsse, dass seine Dichtigkeit dreimal so gross sei als die des gewöhnlichen Sauerstoffs. Hiernach müssten also, wenn die gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle zweiatomig sind, beim Ozon die Molecüle sechsatomig sein.

Ich glaube nun, dass die oben angeführten, aus meiner Erklärung hervorgehenden Bedingungen, welche die in erregtem Sauerstoffe befindlichen complicirteren Molecüle erfüllen müssen, Anhaltspuncte geben, um, wenn auch nicht mit Sicherheit über die Zusammensetzung dieser Molecüle zu entscheiden, so doch über den Grad der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen möglichen Zusammensetzungsweisen gewisse Schlüsse zu ziehen. Ich will dabei zunächst das Ozon im engeren Sinne betrachten, welches durch sein chemisches und physikalisches Verhalten schliessen lässt, dass es aus electro-negativen Atomen besteht. Da nun nach meiner Erklärung die activen Atome als ungepaarte Atome in den betreffenden Molecülen enthalten sein müssen, und da sie ferner im vorliegenden Falle gleiche electriche Zustände haben müssen, so wird es aus diesen beiden Gründen viel wahrscheinlicher, dass in einem

Molecüle nur Ein Ozonatom enthalten ist, als dass mehrere solche in ihm vorkommen. Der von Soret beispielsweise angeführte Fall, wo die complicirteren Molecüle aus drei Atomen bestehen, scheint mir daher mit den Fällen, wo sie aus vier, fünf etc. Atomen bestehen, nicht bloss gleichberechtigt zu sein, sondern sich vor ihnen durch eine bei Weitem grössere Wahrscheinlichkeit auszuzeichnen. Was den anderen von Soret speciell angeführten Fall betrifft, in welchem die Molecüle aus sechs Atomen bestehen müssten, so kann ich diesen von meinem Standpunkte aus nur als sehr unwahrscheinlich betrachten ¹⁾).

¹⁾ [Die nachfolgende Anmerkung ist, während diese Abhandlung in Pogg. Ann. gedruckt wurde, noch als Nachtrag hinzugefügt.]

Als ich diese Abhandlung schrieb, kannte ich die Arbeit von Soret nur aus der oben citirten, in den Comptes rendus der Pariser Academie enthaltenen Note. Seitdem habe ich aus einer in den Archives des sciences phys. et nat. (t. XVIII) und in den Verhandlungen des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg (Bd. III) erschienenen vollständigeren Abhandlung [auch in Pogg. Ann. Bd. CXXI abgedruckt] einige weitere Aufschlüsse über Soret's Ansichten erhalten, indem sich in dieser Abhandlung mehrere nicht unwesentliche Ergänzungen befinden.

Die in den Compt. rend. stehende Anmerkung, in welcher davon die Rede ist, dass, nach Analogie der beiden Modificationen des Schwefeldampfes das Ozon möglicherweise eine dreimal so grosse Dichtigkeit haben könne als gewöhnlicher Sauerstoff, kommt auch hier vor, aber mit folgendem, dort nicht befindlichem Schlusssatze: „doch macht bis jetzt keine Thatsache, soviel ich weiss, diese Analogie wahrscheinlich.“ — In einer anderen Anmerkung, welche in den Compt. rend. fehlt, wird über die von Weltzien aufgestellte Hypothese gesagt: „Diese Ansicht stimmt mit dem in dieser Abhandlung erwähnten Versuche überein, aber sie scheint nicht zu erklären, warum Ozon oxydirender ist als Sauerstoff.“ — Die in den Compt. rend. nur kurz als Beispiel angeführte Molecularconstitution, bei welcher ein Molecül aus drei Atomen besteht, ist hier etwas ausführlicher besprochen, und es sind dabei mehrere, meiner Ansicht nach sehr treffende Bemerkungen gemacht.

Aus diesen in der Abhandlung vorkommenden Stellen glaube ich schliessen zu dürfen, dass Soret auf die als Beispiel gewählte Molecularconstitution ein grösseres Gewicht legt, als es nach jener abgekürzten Note schien, und dass somit zwischen den Ansichten dieses geschickten und um die Erforschung der Eigenschaften des Ozon besonders verdienten Physikers und den meinigen eine mir sehr erfreuliche Uebereinstimmung herrscht. Auch Soret selbst spricht sich am Ende der Abhandlung über die Beziehung zwischen seiner Annahme und meiner früher aufgestellten Theorie dahin aus, dass zu meiner Hypothese, nach welcher das Ozon aus einzelnen, nicht paarweise verbundenen Atomen besteht, die Annahme, dass

Wenn man annimmt, dass beim Ozon die activen Atome sich mit den gewöhnlichen Sauerstoffmoleculen zu neuen complicirteren Moleculen verbunden haben, so lässt sich daraus auch die Beständigkeit des Ozons, wenn es bei niederer Temperatur aufbewahrt wird, und insbesondere die Beständigkeit des electro-negativen Zustandes der activen Atome leichter erklären, als bei der Annahme, dass die activen Atome vereinzelt bleiben. Wie nämlich überhaupt in chemischen Verbindungen jedes Atom einen gewissen electricischen Zustand hat, welcher nicht willkürlich und veränderlich ist, sondern zu den Eigenthümlichkeiten der Verbindung gehört, so kann man dieses auch von den zu einem Molecüle vereinigten Sauerstoffatomen voraussetzen, und im vorliegenden Falle annehmen, dass die activen Atome als electro-negative in den Moleculen enthalten seien, und diesen electricischen Zustand so lange beibehalten müssen, wie sie sich in dieser Verbindung befinden.

Dabei ist es nicht nothwendig, dass der ozonhaltige Sauerstoff im Ganzen eine electroskopisch wahrnehmbare negativ-electrische Spannung zeige. Man kann nämlich, wie man es ja auch bei anderen chemisch zusammengesetzten Moleculen thut, annehmen, dass die electricischen Zustände der einzelnen Atome eines Molecöls in solchen Beziehungen zu einander stehen, dass das Molecül im Ganzen unelectrisch ist, indem nämlich die Mengen von freier positiver oder negativer Electricität, welche die einzelnen Atome eines Molecöls besitzen, als algebraische Summe gerade Null geben.

Ich muss nun noch vom *Antozon* sprechen.

Meissner hat bei seinen Untersuchungen über den Sauerstoff Beobachtungen gemacht, aus welchen er schliesst, dass bei der Erregung des Sauerstoffs durch electricische Induction neben dem Ozon noch ein anderer Stoff entsteht, welcher eine höchst merkwürdige Einwirkung auf den Wasserdampf ausübt und dadurch seine Existenz verräth. Durch weitere Verfolgung des Gegenstandes glaubt er sich davon überzeugt zu haben, dass dieser Stoff nichts anderes ist, als die von Schönbein mit dem Worte *Antozon* bezeichnete Modification des Sauerstoffs.

diese einzelnen Atome sich im Augenblicke, wo sie frei werden, gleich mit den unzerlegten Sauerstoffmoleculen verbinden, hinzugefügt werden kann, ohne dass meine Beweisführung dadurch erschüttert wird, und dass dann meine Theorie mit der von ihm auseinandergesetzten übereinstimmt.

Das Ergebniss, dass bei der Erregung des Sauerstoffs durch electriche Induction gleichzeitig mit dem Ozon auch Antozon gebildet wird, stimmt sehr gut mit meiner Annahme überein, dass jedes Molecül des gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei entgegengesetzt electriche Atomen besteht, und ich möchte, gegenüber der etwas veränderten Art, wie Meissner die Sache aufzufassen scheint, dass nämlich die Atome erst durch die electriche Influenz die entgegengesetzt electriche Zustände annehmen, daran festhalten, dass der electriche Gegensatz zwischen den Atomen jedes Molecüls schon im Voraus stattfindet, wenn derselbe auch durch die Influenz möglicher Weise noch verstärkt werden kann. In Bezug auf die Trennung der beiden Atome stimme ich Meissner darin bei, dass sie sich am leichtesten daraus erklären lässt, dass ein electriche Körper auf die beiden Atome Kräfte ausübt, welche der Richtung nach entgegengesetzt sind.

Auch bei anderen Erregungsarten des Sauerstoffs hat Meissner Beobachtungen gemacht, welche den vorher erwähnten entsprechen, und ebenfalls auf die Bildung von Antozon schliessen lassen. Es fragt sich nun, wie das Antozon, sofern es in reinem Sauerstoffe vorkommt, sich darin verhält.

Nach den Beobachtungen von Meissner ist das Antozon, selbst in trockenem und kaltem Sauerstoffe, weniger beständig, als das Ozon, indem es nicht, wie dieses, auf unbestimmte Zeit fortbesteht, sondern nach und nach verschwindet, d. h., sich in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. Hieraus muss man wohl schliessen, dass die electro-positiven Sauerstoffatome, falls sie sich überhaupt mit den Molecülen des gewöhnlichen Sauerstoffs zu complicirteren Molecülen verbinden, in dieser Verbindung noch weniger festgehalten werden als die electro-negativen. Ueber die Art der Molecularconstitution in antozonhaltigem Sauerstoffe eine bestimmte Behauptung aufzustellen, welche mehr aussagte als das, was sich aus meinen obigen Bedingungen ergibt, die erfüllt sein müssen, damit die betreffenden Atome als activer Sauerstoff wirken können, würde mir bei den unvollkommenen Kenntnissen von den physikalischen Eigenschaften des antozonhaltigen Sauerstoffs für jetzt zu gewagt erscheinen.

Auch darüber, ob die Antozonatome in reinem Sauerstoffe ihren electro-positiven Zustand ebenso unveränderlich beibehalten, wie in chemischen Verbindungen mit anderen Stoffen, z. B. in Wasserstoffsperoxyd und Bariumsperoxyd, oder ob und unter

welchen Umständen sie den electro-positiven Zustand verlieren und sich dem unelectrischen nähern, kann, wie ich glaube, aus den bis jetzt bekannten Thatsachen noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Diese Frage wird wohl im Zusammenhange mit der vorher erwähnten, ob die Atome des Antozon sich auch, wie diejenigen des Ozon, mit den gewöhnlichen Sauerstoffmoleculen zu complicirteren Moleculen verbinden, zu behandeln sein.

Wenn sich in reinem Sauerstoffe gleichzeitig Ozon und Antozon befindet, so kann dadurch möglicher Weise eine eigenthümliche Molecularconstitution entstehen, welche von denen, die stattfinden, wenn nur Ozon oder nur Antozon vorkommt, verschieden ist. Es ist nämlich denkbar, dass, wenn ein ursprünglich zweiatomiges Molecül sich mit einem electro-negativen Atome verbunden hat, es gerade dadurch geneigt wird, sich nun auch noch mit einem electro-positiven Atome zu verbinden, und dass dadurch vieratomige Molecüle entstehen, in welchen nur zwei Atome ein Paar bilden. Die beiden anderen Atome können sich in solchen Lagen befinden, dass sie unter sich nicht in directe Berührung kommen, und daher keine Gelegenheit haben, sich zu einem Paare zu vereinigen. In diesem Falle würden die letzteren Atome den oben für activen Sauerstoff gestellten Bedingungen genügen, dass jedes wieder als einzelnes Atom von dem Molecüle getrennt werden kann, und zwar mit einer Kraft, die geringer ist als die, welche nöthig ist, um die Atome eines Paares von einander zu trennen. Durch eine solche Anordnung der Atome liesse sich vielleicht die von Meissner gemachte Beobachtung erklären, dass Antozon in trockenem Sauerstoffe beständiger ist, wenn sich gleichzeitig auch Ozon im Sauerstoffe befindet, als wenn das Ozon nicht zugegen ist; welches Verhalten auf den ersten Blick dem Satze, dass Ozon und Antozon sich unter einander zu gewöhnlichem Sauerstoffe zu verbinden suchen, zu widersprechen scheint.

B e r i c h t i g u n g .

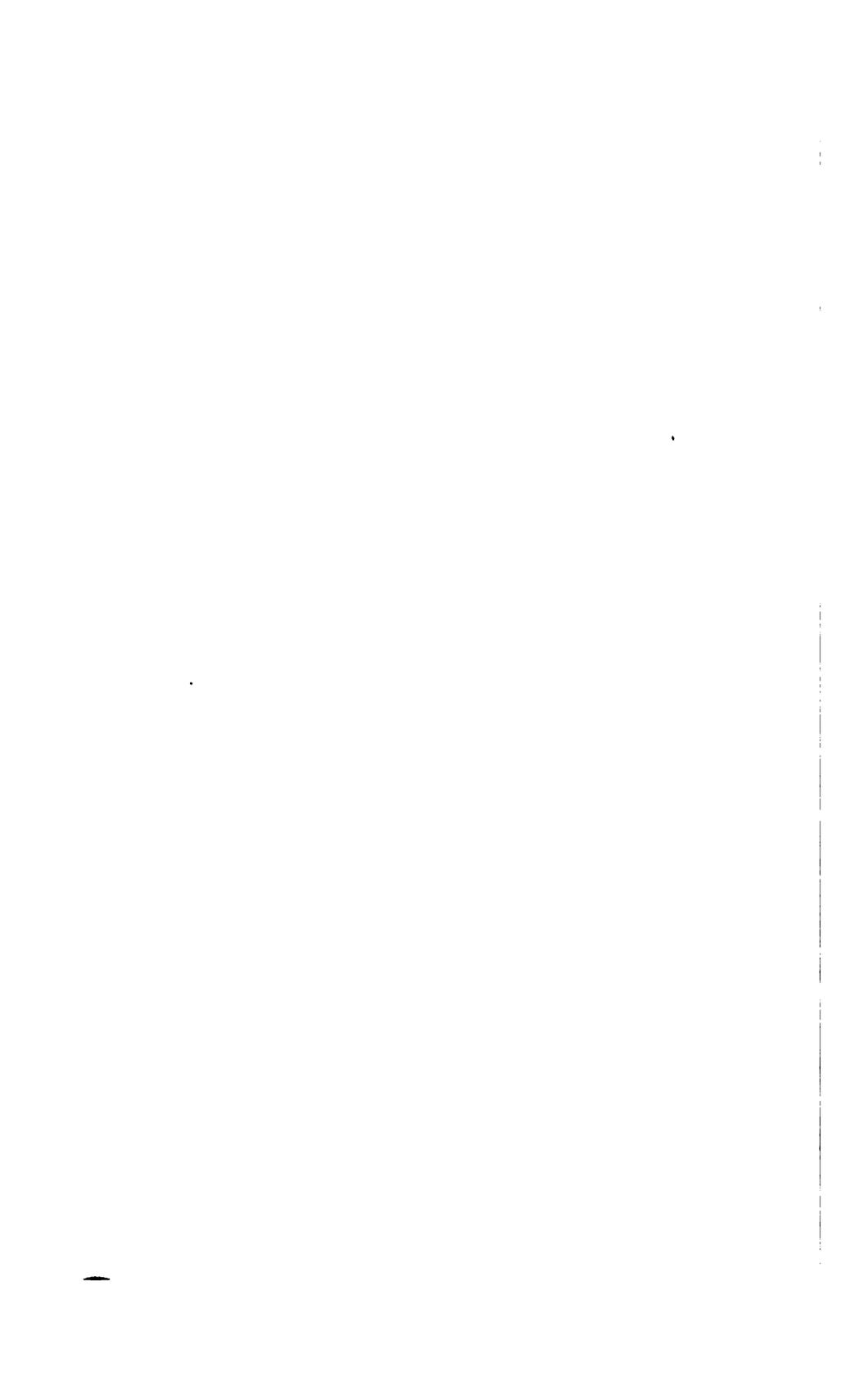
Seite 31, Zeile 16 von oben ist das Wort „umkehrbare“ zu streichen.

Bemerkung zum ersten Theile.

In der mathematischen Einleitung des ersten Theiles §§. 4 und 6 ist stillschweigend vorausgesetzt, dass die in den Gleichungen (11) und (18) vorkommenden Functionen $F(x, y)$ und $F(x, y, z)$ von der Art sind, dass für gegebene Werthe der Veränderlichen x, y respective x, y, z die Function immer nur Einen Werth hat. Dieses ist in der That der Hauptfall, um dessen Betrachtung es sich dort nur handelte; indessen ist auch leicht zu erkennen, welcher Unterschied in den Ergebnissen entstehen kann, wenn diese Voraussetzung nicht gemacht wird.

1734
30

m







THE BORROWER WILL BE CHARGED AN OVERDUE FEE IF THIS BOOK IS NOT RETURNED TO THE LIBRARY ON OR BEFORE THE LAST DATE STAMPED BELOW. NON-RECEIPT OF OVERDUE NOTICES DOES NOT EXEMPT THE BORROWER FROM OVERDUE FEES.

WIDENER
BOOK DUE
FEB 18 1986
1824 FEB

CANCELLED
SEP 26 1986

WIDENER
BOOK DUE
SEP 6 - 1986
2022440

zeitig in einer Schicht befindlichen Molecüle ausdrücken, die Reihen soweit bekannt, wie es für unsere Zwecke nöthig ist, nämlich in jeder Reihe, ausser dem von ε unabhängigen Gliede, noch das Glied erster Ordnung ¹⁾).

VI. Endresultate.

§. 23. Nachdem im Vorigen die nöthigen Coëfficienten bestimmt sind, können wir nun dazu schreiten, aus den aufgestellten Gleichungen Schlüsse über den Zustand des Gases und die in demselben stattfindende Wärmeleitung zu ziehen.

Wir haben in §. 16 gefunden, dass q eine constante Grösse sein muss, und wir können daher, wenn wir für q seinen Werth setzen, schreiben:

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{du}{dx} = \text{Const.}$$

Ferner wissen wir aus demselben Paragraphen, dass

$$Nu^2 = \text{Const.}$$

ist, und durch Multiplication dieser beiden Gleichungen erhalten wir:

$$(52) \quad u^2 \frac{du}{dx} = \text{Const.}$$

Da nun die Grösse u^2 der absoluten Temperatur T proportional ist, so kann man setzen:

$$u = \text{Const.} \sqrt{T},$$

und dadurch geht die vorige Gleichung über in:

¹⁾ In den Gliedern zweiter Ordnung kommen die Grössen q_1^2 , r und r' vor, welche man bei weiterer Ausführung der Rechnungen in ähnlicher Weise bestimmen kann, wie q . Ohne auf diese Erweiterung der Rechnungen, welche dem Princip nach durchaus keine Schwierigkeit darbietet, hier einzugehen, will ich nur die daraus hervorgehenden Werthe jener Grössen kurz anführen, nämlich:

$$q_1^2 = \frac{41}{25} q^2$$

$$r = -\frac{31}{50} \frac{q^2}{u}$$

$$r' = \frac{266}{17 \cdot 25} \frac{q^2}{u^2}$$

$$(53) \quad \sqrt{T} \frac{dT}{dx} = \text{Const.}$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man eine Gleichung von der Form

$$(54) \quad T^{\frac{3}{2}} = Cx + C_1,$$

worin C und C_1 Constante sind.

Die zwischen zwei Wänden von gegebenen Temperaturen eingeschlossene Gasmasse nimmt also nicht, wie man vielleicht auf den ersten Blick vermuthen könnte, einen solchen Zustand an, dass die Temperatur eine lineare Function der Abscisse bildet, sondern die Temperaturveränderung von der einen Grenzfläche zur andern findet nach einem etwas complicirteren Gesetze statt, indem die Potenz $T^{\frac{3}{2}}$ durch eine lineare Function der Abscisse dargestellt wird.

Wenn in der Gleichung (54) die Constanten C und C_1 mit Hülfe der beiden gegebenen Temperaturen der Grenzflächen bestimmt sind, so kann man für jeden anderen Punct des Gases die Temperatur berechnen. Da ferner das Product aus Temperatur und Dichtigkeit innerhalb des Gases constant sein muss, so kann man, wenn für Einen Punct die Dichtigkeit gegeben ist, für alle übrigen Puncte die Dichtigkeit aus der Temperatur berechnen, und es ist somit der Zustand des Gases in Bezug auf Temperatur, Dichtigkeit und Druck vollständig bekannt.

§. 24. Für die im Gase stattfindende Wärmeleitung G erhalten wir durch Einsetzung des gefundenen Werthes von q in die Gleichung (VIII.) folgende Gleichung:

$$(XIII.) \quad G = - \frac{5}{12} km N_0 u^2 \frac{du}{dx} \varepsilon^2.$$

¹⁾ Maxwell giebt für die lebendige Kraft, welche vermöge der Molecularbewegungen während der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit einer auf der x -Axe senkrechten Ebene in positiver Richtung hindurchgeht, folgenden Ausdruck (*Phil. Mag. Vol. XX, p. 32*):

$$(A) \quad G = - \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{2} km u^2 N u l \right),$$

worin l die mittlere Weglänge der Moleculäre bei der Dichtigkeit, welche das Gas an der betrachteten Stelle hat, bedeutet. Setzen wir für l seinen Werth:

Diese Gleichung wollen wir zum bequemeren Gebrauche noch etwas umgestalten. Sei für den Normalzustand des Gases die Geschwindigkeit der Molecüle mit u_0 und die absolute Temperatur mit T_0 bezeichnet, so hat man:

$$\frac{u^2}{u_0^2} = \frac{T}{T_0},$$

und daher:

$$(55) \quad u = \frac{u_0}{\sqrt{T_0}} \sqrt{T}.$$

$$l = \frac{N_0}{N} \epsilon,$$

so kommt:

$$G = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{2} k m N_0 u^2 \epsilon \right) = -\frac{1}{3} k m N_0 u^2 \frac{du}{dx} \epsilon.$$

Dieser Ausdruck ist von dem obigen nur dadurch verschieden, dass $\frac{1}{2}$ an der Stelle von $\frac{5}{12}$ steht. Verfolgt man aber den Weg, auf welchem Maxwell zu der Gleichung (A) gelangt ist, so findet man, dass diese angenäherte Uebereinstimmung seines Resultates mit dem meinigen nur eine scheinbare ist.

Wenn E die Masse des Gases bedeutet, welche während einer Zeiteinheit durch jene Flächeneinheit in positiver Richtung hindurchgeht, so hat Maxwell folgende Gleichung aufgestellt (a. a. O. S. 23):

$$(B) \quad E = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} (m N u l).$$

In dieser Gleichung hat er dann, um statt der hindurchgehenden Masse die hindurchgehende lebendige Kraft zu erhalten, einfach an die Stelle der Masse m eines Molecüls die *lebendige Kraft* $\frac{1}{2} k m u^2$ eines Molecüls gesetzt, und dadurch hat er die Gleichung (A) gewonnen. Betrachten wir nun die Gleichung (B) näher, und substituiren darin ebenfalls für l seinen Werth $\frac{N_0}{N} \epsilon$, so kommt:

$$E = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} (m N_0 u \epsilon) = -\frac{1}{3} m N_0 \frac{du}{dx} \epsilon.$$

Diese Gleichung sagt aus, dass, wenn die Temperatur des Gases sich in der x -Richtung ändert, so dass $\frac{du}{dx}$ einen angebbaren Werth hat, eine Fortbewegung von Masse nach der x -Richtung stattfinden muss, indem mehr Molecüle in einer Richtung durch die Ebene gehen, als in der entgegengesetzten. Sie steht also mit der Voraussetzung, welche wir machen müssen, wenn wir von Wärmeleitung sprechen, im Widerspruche, denn unter Wärmeleitung versteht man eine Fortbewegung der Wärme *ohne Fortbewegung der Masse*.

Man muss demnach, abgesehen davon, ob die Gleichung (B) überhaupt

Dadurch geht die vorige Gleichung über in:

$$(56) \quad G = - \frac{5}{24} \frac{km N_0 u_0^3 \varepsilon}{T_0} \sqrt{\frac{T}{T_0}} \cdot \frac{dT}{dx}.$$

Nehmen wir als Temperatur des Normalzustandes den Gefrierpunct an, so ist angenähert $T_0 = 273$ und $T = 273 + t$, worin t die vom Gefrierpuncte ab gezählte Temperatur bedeutet. Bezeichnen wir ferner, wie es gewöhnlich geschieht, den Ausdehnungscoefficienten der permanenten Gase, nämlich $\frac{1}{273}$ mit α , so können wir schreiben:

$$(XIV.) \quad G = - \frac{5}{24} \frac{km N_0 u_0^3 \varepsilon}{273} \sqrt{1 + \alpha t} \frac{dt}{dx}.$$

Führen wir hierin endlich das Zeichen K ein mit der Bedeutung

$$(XV.) \quad K = \frac{5}{24} \frac{km N_0 u_0^3 \varepsilon}{273},$$

so lautet unsere Gleichung:

$$(XVI.) \quad G = - K \sqrt{1 + \alpha t} \frac{dt}{dx}.$$

§. 25. Der Factor K enthält nur solche Grössen, die sich auf den Normalzustand des Gases beziehen, und er ist daher eine nur von der Natur der betrachteten Gasart abhängige Constante. Demnach lassen sich aus der Form der letzten Gleichung sofort zwei allgemeine Schlüsse ziehen.

Erstens: Für einen gegebenen Werth von $\frac{dt}{dx}$ wächst die Wärmeleitung mit der Temperatur, welche das Gas an der betrach-

zulässig ist, nothwendig eins von beiden schliessen: entweder Maxwell hat bei der Aufstellung seiner Gleichungen einen ganz anderen Zustand im Auge gehabt, als den, welchen wir bei der Wärmeleitung voraussetzen, nämlich einen solchen, bei dem die Gasmasse sich nach bestimmter Richtung fortbewegt; in diesem Falle stellt seine Gleichung (A) nicht das dar, was wir unter Wärmeleitung verstehen, und was durch meine Gleichung (XIII.) dargestellt wird, sondern eine mit Massenbewegung verbundene und zum Theil durch dieselbe vermittelte Wärmebewegung; oder Maxwell hat wirklich jenen Zustand, bei dem Wärmebewegung ohne Massenbewegung stattfindet, gemeint, dann ist die Gleichung (B) falsch, und die daraus abgeleitete Gleichung (A) ist nur dadurch angenähert richtig geworden, dass zwei Fehler sich gegenseitig theilweise aufgehoben haben.

teten Stelle hat, und zwar in demselben Verhältnisse, wie die Schallgeschwindigkeit mit der Temperatur wächst, nämlich proportional der Grösse $\sqrt{1 + \alpha t}$.

Zweitens: Die Wärmeleitung ist unabhängig von dem Drucke, unter dem das leitende Gas steht. Dieses erklärt sich daraus, dass bei einem durch grösseren Druck verdichteten Gase zwar die Anzahl der Molecüle, welche die Wärme übertragen können, grösser ist, dafür aber die Wege der einzelnen Molecüle kleiner sind.

Dieser letzte Satz könnte zu Ungereimtheiten führen, wenn man annehmen wollte, dass er bis zu jeder beliebigen Verdichtung und Verdünnung des Gases gültig sei. Man muss aber bedenken, dass die Anwendung des Satzes auf solche Zustände, die sehr weit vom Mittelzustande abweichen, ihre selbstverständlichen Grenzen hat, indem das Gas einerseits nicht soweit verdichtet sein darf, dass dadurch zu starke Abweichungen von den Gesetzen vollkommener Gase, welche der ganzen Entwicklung zu Grunde liegen, eintreten; und andererseits nicht soweit verdünnt sein darf, dass die mittlere Weglänge der Molecüle zu gross wird, um ihre höheren Potenzen vernachlässigen zu können.

§. 26. Zur numerischen Berechnung der im Obigen entwickelten Formeln wird es nöthig, noch einmal auf den im §. 7 erwähnten Punct zurückzukommen, nämlich auf die zufälligen Verschiedenheiten, welche unter den Geschwindigkeiten der Molecüle selbst dann vorkommen, wenn die Temperatur und Dichtigkeit des Gases überall gleich ist.

Hiernach muss man der Grösse u , welche in den Formeln für die Bewegung der Molecüle vorkommt und die Geschwindigkeit derselben für den Fall darstellt, wo keine Unterschiede der Temperatur und Dichtigkeit vorkommen, nicht einen bestimmten für alle Molecüle geltenden Werth, sondern verschiedene Werthe, die von einem Molecül zum anderen in mannichfaltiger Weise wechseln, zuschreiben; und dasselbe gilt dann auch von anderen, von der Geschwindigkeit abhängigen Grössen, wie z. B. von der in den Paragraphen 8 u. f. vorkommenden Weglänge s , welche für Molecüle mit grösseren Geschwindigkeiten durchschnittlich etwas grösser sein muss, als für Molecüle mit kleineren Geschwindigkeiten. Es kommt dann darauf an, für diese Grössen, soweit sie in den Formeln vorkommen, Mittelwerthe aufzustellen, welche in der

Weise bestimmt sein müssen, dass die Formeln durch sie dieselben Werthe annehmen, die man erhalten würde, wenn man für jedes Molecül die wirklich stattfindende Geschwindigkeit in Rechnung brächte.

Um diese Mittelwerthe in der richtigen Weise berechnen zu können, müsste man das Gesetz kennen, welches für die verschiedenen vorkommenden Geschwindigkeiten gilt. Ein solches Gesetz ist, wie ich schon oben erwähnt habe, von Maxwell aufgestellt, und dieses könnte man vielleicht zur Berechnung der Mittelwerthe anwenden¹⁾. Ich möchte aber hier auf diesen Gegenstand nicht eingehen, weil dazu einige Bemerkungen über jenes Gesetz erforderlich wären, die hier zu weit führen würden; und ich glaube um so mehr davon absehen zu können, als der numerische Werth von ε noch so wenig bekannt ist, dass eine genaue numerische Berechnung der Formeln, in welchen ε vorkommt, doch nicht möglich ist. Ich will mich daher zur Berechnung der Wärmeleitung damit begnügen, in der obigen Formel, welche unter Vernachlässigung der zufälligen Verschiedenheiten abgeleitet ist, einen Mittelwerth der Geschwindigkeit anzuwenden, welcher sich leicht finden lässt, und welcher, wenn er auch, streng genommen, nicht der richtige ist, doch bei der Unsicherheit, die über

¹⁾ Ich muss hierbei bemerken, dass diese Rechnung nicht ganz so einfach sein würde, wie es auf den ersten Blick vielleicht scheint. Es ist nämlich zu beachten, was auch im Obigen bei ähnlicher Gelegenheit schon zur Sprache gekommen ist, dass der [arithmetische] Mittelwerth einer Potenz von u nicht gleichbedeutend ist mit der entsprechenden Potenz des [arithmetischen] Mittelwerthes von u ; und ebenso bei Potenzen anderer von u abhängiger Grössen oder bei Producten aus solchen Grössen. Betrachtet man nun z. B. folgende Reihe von Ausdrücken, bei welchen, wie früher, zur Bezeichnung der [arithmetischen] Mittelwerthe der wagerechte Strich angewandt ist:

$$\overline{u^2}; \quad (\overline{u})^2; \quad a\overline{u^2} + (1-a)(\overline{u})^2; \quad \frac{u^{n+2}}{u} \text{ etc.},$$

so sieht man leicht, dass sie für den Fall, wo alle vorkommenden Werthe von u gleich wären, die gemeinsame Form u^2 annehmen würden, während sie, wenn verschiedene Werthe von u vorkommen, nicht unter einander übereinstimmen. Wenn daher in irgend einer Formel, welche unter der Voraussetzung gleicher Werthe von u abgeleitet ist, u^2 vorkommt, so kann man nicht ohne Weiteres wissen, welchen der oben angedeuteten Mittelwerthe man dafür zu nehmen hat, sondern muss, um darüber entscheiden zu können, die ganze Entwicklung der Formel verfolgen.

den Werth von ε noch herrscht, als genau genug betrachtet werden kann.

§. 27. Wir wollen nämlich für u denjenigen Mittelwerth anwenden, welcher dieselbe lebendige Kraft giebt, wie die wirklich stattfindenden Geschwindigkeiten, und welchen man erhält, wenn man aus den Quadraten der Geschwindigkeiten das arithmetische Mittel nimmt und daraus die Quadratwuzel zieht.

In diesem Falle hat das Product $\frac{1}{2} k N_0 m u_0^2$ eine einfache Bedeutung. Es stellt nämlich die in einer Volumeinheit des Gases im Normalzustande enthaltene lebendige Kraft, oder die darin enthaltene Wärmemenge dar. Diese Wärme wird, wenn γ die specifische Wärme einer Volumeinheit des Gases bei constantem Volumen ist, durch γT_0 , oder, wenn als Normaltemperatur T_0 der Gefrierpunkt genommen ist, angenähert durch $\gamma \cdot 273$ ausgedrückt, und die Gleichung (XV.) geht dadurch über in:

$$(57) \quad K = \frac{5}{12} \gamma u_0 \varepsilon,$$

und zwar wird durch Anwendung dieser Formel, wenn γ in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückt ist, auch die Wärmeleitung in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückt. Die Grösse u_0 ergibt sich aus der früher schon von mir aufgestellten Formel für die Bewegungsgeschwindigkeit der Molecüle¹⁾ folgendermaassen:

$$(58) \quad u_0 = \frac{485^m}{\sqrt{\sigma}},$$

worin σ das specifische Gewicht des betreffenden Gases, verglichen mit atmosphärischer Luft, bedeutet. Dadurch geht die vorige Gleichung über in:

$$(XVII.) \quad K = 202,1 \frac{\gamma}{\sqrt{\sigma}} \varepsilon.$$

Für die einfachen permanenten Gase, und für solche zusammengesetzte Gase, welche bei der Verbindung keine Volumenverminderung erlitten haben, hat die specifische Wärme γ denselben Werth, wie für die atmosphärische Luft, nämlich, wenn als Volumeinheit ein Cubikmeter genommen wird, welcher 1,2932 Kil. atmosphärischer Luft im Normalzustande enthält:

¹⁾ [Oben S. 255.]

(59) $\gamma = 0,1686 \cdot 1,2932 = 0,21803.$

Durch Anwendung dieses Werthes erhält man für die genannten Gase:

(XVIII.)
$$K = \frac{44,06}{\sqrt{\sigma}} \epsilon.$$

Hieraus ergeben sich für die drei einfachen permanenten Gase und für die atmosphärische Luft, welche in Bezug auf die Wärmeleitung wie ein einfaches Gas zu behandeln ist, folgende Werthe von K :

für atmosphärische Luft . . .	44,06 . ϵ
„ Sauerstoff	41,90 . ϵ
„ Stickstoff	44,71 . ϵ
„ Wasserstoff	167,49 . ϵ

Zur vollständigen numerischen Bestimmung dieser Werthe müsste noch der Factor ϵ bekannt sein. Eine unmittelbare theoretische Berechnung dieser Grösse nach den oben auseinander gesetzten Principien ist deshalb nicht möglich, weil dazu der Radius der Wirkungssphäre ρ bekannt sein müsste; man muss daher zur Bestimmung von ϵ andere Data anwenden. Maxwell hat aus Angaben über die Reibung bewegter Luftmassen und über die Diffusion der Gase die mittlere Weglänge der Molecüle berechnet, und hat in beiden Fällen Zahlen gefunden, die nicht weit von

$$\frac{1}{400000} \text{ engl. Zoll oder } \frac{1}{16000000} \text{ Meter}$$

abweichen. Ohne mich hier über den Grad der Zuverlässigkeit dieser Zahl auszusprechen, glaube ich doch, dass wir sie anwenden können, um einen ungefähren Begriff von der Art der Grössen, um die es sich handelt, zu bekommen. Durch Einsetzung dieses Werthes erhalten wir für atmosphärische Luft:

(60)
$$K = \frac{44}{16000000} = \frac{11}{4000000}.$$

Diese Grösse bedeutet die Wärmemenge, in gewöhnlichen Wärmeinheiten ausgedrückt, welche während einer Secunde durch eine Fläche von einem Quadratmeter gehen würde, wenn

$\frac{dt}{dx} = -1$ wäre, d. h. wenn in der Nähe der betrachteten Stelle die Temperatur nach der Richtung der Abscissenaxe in der Weise

abnahme, dass, wenn dieselbe Abnahme auf einer grösseren Strecke stattfände, auf der Länge von 1^m die Temperatur um 1° C. abnehmen würde.

§. 28. Um diese Wärmeleitung mit derjenigen der Metalle zu vergleichen, können wir ein Beobachtungsergebnis von Péclet anwenden. Dieser hat durch Beobachtung der Wärmemenge, welche durch eine Bleiplatte ging, gefunden, dass, wenn eine grosse Bleimasse in einen solchen Zustand versetzt würde, dass auf der Strecke von 1^m die Temperatur um 1° C. abnähme, dann während einer Stunde durch eine Fläche von einem Quadratmeter 14 Wärmeinheiten gehen würden¹⁾. Um diese Zahl mit der für Luft gefundenen zu vergleichen, müssen wir die letztere, da sie sich auf eine Secunde als Zeiteinheit bezieht, mit der Anzahl der Secunden, welche in einer Stunde enthalten sind, multipliciren, wodurch wir erhalten:

$$\frac{11 \cdot 3600}{4000000} = \frac{1}{100}.$$

Diese Rechnung führt also zu einer Wärmeleitung, welche 1400mal kleiner ist, als die des Bleies²⁾.

Wenn der Grad der Genauigkeit dieser Zahl auch gering ist, so dass sie nur als ein ungefährender Werth gelten kann, so wird man doch soviel dadurch als erwiesen ansehen können, dass die Wärmeleitung, welche man aus der dieser Abhandlung zu Grunde liegenden Hypothese über die Molecularbewegungen der Gase theoretisch ableiten kann, viel geringer ist, als die der Metalle, ein Resultat, welches ganz der Erfahrung entspricht. Der Einwurf,

¹⁾ *Traité de la chaleur, t. I, p. 391.*

²⁾ Maxwell hat ein ganz anderes Resultat gefunden, nämlich, dass die Luft zehn Millionen mal schlechter leite, als Kupfer. Das beruht aber nur darauf, dass in seiner numerischen Rechnung zwei Versehen vorkommen. Erstens wendet er statt der von Péclet gegebenen Zahlen, welche die Leitungsfähigkeit der Metalle in französischen Maassen angeben, Zahlen an, die Rankine daraus für den Leitungswiderstand in englischen Maassen berechnet hat (*Manual of the Steam Engine, p. 259*). Diese Zahlen sind aber nicht ganz richtig, sondern sie müssen noch mit 0,4536, dem Verhältniss von 1 engl. Pfd. zu 1 Kil., multiplicirt werden, um den Péclet'schen Zahlen zu entsprechen. Ferner hat Maxwell die Zahlen, welche sich auf eine Stunde als Zeiteinheit beziehen, so angewandt, als ob sie sich auf eine Secunde bezögen.

diese Hypothese führe zu einer so schnellen Verbreitung der Wärme, dass locale Temperaturverschiedenheiten in der Gasmasse nicht möglich seien, ist also vollständig ungegründet. Ja man kann hiernach sogar dieselbe Erscheinung, welche mit besonderem Nachdrucke gegen die Hypothese geltend gemacht wurde, als einen neuen Bestätigungsgrund für die Hypothese anführen.

§. 29. Die gefundenen Ausdrücke von K gestatten auch eine ungefähre Vergleichung verschiedener Gase unter einander in Bezug auf ihre Wärmeleitung.

In dem Ausdrucke (XVII.) ist das specifische Gewicht σ hinlänglich bekannt, und die specifische Wärme γ lässt sich aus den Versuchen von Regnault angenähert berechnen. Betrachten wir insbesondere die einfachen und solche zusammengesetzte Gase, die bei der Verbindung keine Volumverminderung erlitten haben, so kann man bei diesen, wie schon gesagt, γ als gleich annehmen, und der Ausdruck für K nimmt dadurch die Form (XVIII.) an, welche ausser einem Zahlenfactor nur den Bruch $\frac{\varepsilon}{\sqrt{\sigma}}$ enthält.

Die Grösse ε , die mittlere Weglänge der Molecüle, braucht für verschiedene Gase nicht gleich zu sein, und wir wissen nicht, wie die Weglängen bei verschiedenen Gasen sich unter einander verhalten. Indessen ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass sie für leichtere Gase kleiner sei als für schwerere, denn sie ist dem Radius der Wirkungssphäre umgekehrt proportional, und man wird schwerlich den leichteren Molecülen grössere Wirkungssphären zuschreiben, als den schwereren. Wenn demnach ε für leichtere Gase nicht kleiner ist, so muss der Bruch $\frac{\varepsilon}{\sqrt{\sigma}}$ und somit das

Wärmeleitungsvermögen bei ihnen grösser sein, als bei schwereren Gasen.

Dieses Resultat stimmt vollkommen mit den bisher bekannten Beobachtungsergebnissen überein und insbesondere mit den Ergebnissen der schönen Untersuchung von Magnus¹⁾, in welcher die Strömungen der Gase, welche bei den Versuchen von Dulong und Petit gleichzeitig mit der eigentlichen Wärmeleitung stattgefunden haben, vermieden sind. Aus diesen Versuchen ergibt

¹⁾ [Pogg. Ann. Bd. CXII, S. 497.]

sich besonders auffällig, dass das leichteste Gas, das Wasserstoffgas, bedeutend besser leitet, als die übrigen Gase.

§. 30. Fassen wir zum Schlusse kurz die gewonnenen Resultate zusammen, so können wir dieselben folgendermaassen aussprechen.

1) Die Gase leiten die Wärme bedeutend schlechter als die Metalle. Eine ungefähre numerische Rechnung, bei welcher der von Maxwell für die mittlere Weglänge der Molecüle berechnete Werth angewandt ist, ergiebt für die atmosphärische Luft in der Nähe des Gefrierpunctes ein Leitungsvermögen, welches 1400mal kleiner ist, als das des Bleies.

2) Die Wärmeleitung ist von der Temperatur des Gases abhängig, und wächst mit der Temperatur in demselben Verhältnisse, wie die Schallgeschwindigkeit.

3) Die Wärmeleitung ist von dem Drucke, unter welchem das Gas steht, innerhalb gewisser Grenzen unabhängig.

4) Das Wärmeleitungsvermögen ist bei leichteren Gasen grösser als bei schwereren, und muss daher insbesondere beim Wasserstoff bedeutend grösser sein als bei allen anderen Gasen.

ABHANDLUNG XVII.

Ueber die Natur des Ozon.

Vorgetragen in der Züricher naturforschenden Gesellschaft am 8. März 1858; abgedruckt in Pogg. Ann. Aprilheft 1858, Bd. CIII, S. 644; Phil. Mag. 4th Ser. Vol. XVI, p. 45; Archives des sciences phys. et nat., Bibl. univ. de Genève 2^e série t. II, p. 150¹⁾.

Im Januarhefte des Phil. Mag.²⁾ S. 24 befindet sich ein Aufsatz von Schönbein, in welchem der Entdecker des Ozon eine neue Eigenschaft dieser merkwürdigen Modification des Sauerstoffs mittheilt. Während nämlich das Ozon auf die oxydirbaren Substanzen und selbst auf edle Metalle eine starke oxydirende Wirkung ausübt, hat Schönbein gefunden, dass Papierstreifen, welche mit Bleisuperoxyd gefärbt sind, wenn man sie feucht in stark ozonirte Luft bringt, dort gebleicht werden, indem das Bleisuperoxyd zu Bleioxyd reducirt wird, wobei zugleich, wie Schönbein ander-

¹⁾ [Diese Abhandlung hätte nach der Zeit ihrer Veröffentlichung eigentlich auf Abhandlung XIV. folgen sollen, ich habe sie aber hierher gestellt, einerseits um die vorstehenden Abhandlungen, welche ihrem Inhalte nach zusammengehören, nicht von einander zu trennen, andererseits um diese Abhandlung mit derjenigen, welche als Abhandlung XVIII. folgt, zusammenzubringen.]

²⁾ [4th Ser. Vol. XV.]

weitig nachgewiesen hat, das Ozon zerstört, d. h. in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt wird.

Diese Mittheilung hat mich in der Ansicht, welche ich schon früher über die Natur des Ozon hatte, bestärkt, und ich glaube daher, dieselbe jetzt als eine Hypothese veröffentlichen zu dürfen.

In meiner Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“¹⁾, habe ich die Beziehungen, welche zwischen den Volumen der einfachen und zusammengesetzten Gase bestehen, durch die Annahme zu erklären gesucht, dass auch in einfachen Gasen mehrere Atome zu einem Molecüle verbunden sind, dass z. B. ein Sauerstoffmolecül aus zwei Atomen besteht. Ich glaube nun, dass es unter besonderen Umständen geschehen kann, dass von der grossen Anzahl von Molecülen, welche sich in einem gewissen Quantum Sauerstoffgas befinden, ein kleiner Theil in seine beiden Atome zerlegt wird, welche dann getrennt unter den übrigen Molecülen umherfliegen. *Diese vereinselten Sauerstoffatome, welche sich in ihrem Verhalten gegen fremde Körper natürlich von solchen Atomen, die je zwei zu Molecülen verbunden sind, unterscheiden müssen, sind meiner Ansicht nach das Ozon*²⁾.

Betrachten wir hiernach zunächst die wichtigsten Entstehungsweisen des Ozon.

Wenn in Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft Electricität ausströmt, oder wenn electriche Funken hindurchschlagen, so bildet sich dadurch Ozon, wobei die Art der Electricität, ob sie positiv oder negativ ist, keinen Unterschied macht. Diese Wirkung kann man wohl einfach der abstossenden Kraft der Electricität zuschreiben, indem die beiden Atome eines Molecüles, wenn sie mit gleicher Electricität geladen sind, in derselben Weise ausein-

1) [Abhandlung XIV. dieser Sammlung.]

2) [Ich will hier gleich bemerken, dass es nur einen geringen, das eigentliche Wesen meiner Erklärung gar nicht berührenden Unterschied macht, wenn man annimmt, dass die Atome, welche aus der Zerlegung der gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle entstehen, nicht ganz frei bleiben, sondern sich mit noch unzerlegten Molecülen des umgebenden gewöhnlichen Sauerstoffs in loser Weise verbinden. Solche lose gebundenen Atome sind ebenso geeignet, die weiter unten erwähnten Wirkungen hervorzubringen, wie freie Atome. 1866.]

ander getrieben werden, wie man es an grösseren Körpern beobachtet.

Wenn Sauerstoff unter geeigneten Umständen durch Electrolyse aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird, so erhält man ihn ozonisirt. Dieses erklärt sich daraus, dass im Momente der Ausscheidung die Sauerstoffatome vereinzelt sind. Die meisten verbinden sich sogleich an der Electrode je zwei zu Molecülen, wobei vielleicht die Electrode selbst, wenn diese z. B. aus Platin besteht, mit wirksam ist. Ein kleiner Theil der Atome aber bleibt vereinzelt, und diese bilden das dem Sauerstoff beigemischte Ozon.

Eine dritte Entstehungsart endlich findet statt, wenn atmosphärische Luft in Berührung mit feuchtem Phosphor ist. Diesen Process kann man sich vielleicht so denken. Indem der Phosphor sich mit dem umgebenden Sauerstoff verbindet, muss eine Anzahl der mit ihm in Berührung kommenden Sauerstoffmolecüle in ihre zwei Atome zerlegt werden, und dabei kann es geschehen, dass er sich nicht mit beiden verbindet, sondern dass das eine durch die Wärmebewegung aus seiner Wirkungssphäre entfernt wird, und dann vereinzelt bleibt. Es ist möglich, dass hierbei noch ein besonderer Umstand wirksam ist. Aus der Electrolyse ist es bekannt, dass in der Verbindung *verschiedenartiger* Atome zu einem Molecüle ein Theil des Molecüls positiv electricisch und der andere negativ electricisch ist. Dieses findet vielleicht auch bei der Verbindung zweier *gleichartiger* Atome, also z. B. zweier Sauerstoffatome statt, indem auch von diesen das eine positiv und das andere negativ electricisch wird ¹⁾. Da nun bei der Oxydation des Phosphor der Sauerstoff jedenfalls als negativer Bestandtheil in die Verbindung tritt, so kann es sein, dass von den beiden Sauerstoffatomen, welche aus einem Molecüle entstehen, vorzugsweise das negative von dem Phosphor festgehalten wird, und das posi-

¹⁾ [Ich glaube hier daran erinnern zu dürfen, dass zu der Zeit, als ich dieses schrieb und veröffentlichte, in den Aufsätzen von Schönbein noch nicht von zwei verschiedenen Arten activen Sauerstoffs, sondern nur vom Ozon die Rede war. Erst in später erschienenen Aufsätzen sprach auch Schönbein die Ansicht aus, dass gewöhnlicher Sauerstoff aus zwei in verschiedenen Zuständen befindlichen Bestandtheilen bestehe, die er Ozon und Antozon nannte und mit $\overset{\circ}{\ominus}$ und $\overset{\circ}{\oplus}$ bezeichnete. 1866.]

tive ungehindert, oder doch weniger gehindert fortfliegen kann. Wenn dieses dann auch später im Verlaufe seiner Bewegungen und seiner Berührungen mit anderen Gasmoleculen oder mit festen Wänden seinen positiv electricischen Zustand verliert, und dadurch zur Verbindung mit dem Phosphor geeigneter wird, so kann es in diese doch nicht eher eintreten, als bis es wieder einmal durch seine Bewegung in die Wirkungssphäre des Phosphor gelangt.

Bekanntlich finden bei der Ozonisirung durch Phosphor einige auffällige Erscheinungen statt, z. B. dass verdünnter Sauerstoff leichter ozonisirt wird, als dichter, und Sauerstoff, der mit Wasserstoff oder Stickstoff gemischt ist, leichter als reiner. Ich glaube, dass sich auch für manche dieser Nebenerscheinungen wahrscheinliche oder wenigstens mögliche Erklärungsgründe angeben lassen, indessen will ich auf diese hier nicht eingehen.

Der vorher als möglich erwähnte Umstand, dass in der Verbindung zweier Sauerstoffatome zu einem Molecüle die beiden Atome entgegengesetzt electricische Zustände haben, kann auch zur Erklärung einiger anderer Erscheinungen dienen. Dass das in einer Sauerstoffmenge gebildete Ozon nicht nach kurzer Zeit von selbst wieder verschwindet, indem die getrennten Atome sich wieder zu Molecülen verbinden, hat seinen Grund vielleicht darin, dass, nachdem die freien Atome ihren electricischen Zustand verloren haben, damit auch ihr Bestreben, sich zu vereinigen, geringer geworden ist; wie ja auch Sauerstoff, selbst wenn er ozonisirt ist, mit Wasserstoff gemischt sein kann, ohne sich mit ihm zu verbinden¹⁾.

Wenn ozonisirter Sauerstoff erhitzt wird, so wird dadurch das Ozon zerstört. Dieses lässt sich vielleicht daraus erklären, dass die hohe Temperatur gerade so, wie sie die Verbindung von Sauerstoff mit Wasserstoff und anderen oxydirbaren Substanzen veranlassen kann, auch die Vereinigung der getrennten Sauerstoffatome veranlasst.

Durch Versuche von Becquerel und Fremy hat sich gezeigt, dass eine gegebene Menge Sauerstoffgas sich durch electricische

¹⁾ [Wenn die Sauerstoffatome, welche das Ozon bilden, sich mit anderen gewöhnlichen Sauerstoffmoleculen in loser Weise verbunden haben, und wenn sie in den so entstandenen complicirteren Molecülen als negativ-electrische Bestandtheile enthalten sind, und sich daher sämmtlich in einem und demselben electricischen Zustande befinden, so wird dadurch ihr geringes Bestreben, sich gegenseitig zu zweiatomigen Molecülen zu verbinden, um so mehr erklärlich. 1866.]

Funken, wenn das Ozon mit dem Sauerstoff gemischt bleibt, nur bis zu einem gewissen Grade ozonisiren lässt, während, wenn das gebildete Ozon immer gleich beseitigt wird, z. B. durch Oxydation von Silber, nach und nach die ganze Sauerstoffmenge in Ozon verwandelt werden kann. Dieses deutet darauf hin, dass, wenn schon zu viele einzelne Atome in dem Gase enthalten sind, diese sich wieder unter einander verbinden, und es kann sein, dass die electricischen Funken selbst die Fähigkeit haben, unter veränderten Umständen auch die umgekehrte Wirkung zu üben, nämlich die Vereinigung getrennter Atome zu befördern, ähnlich wie sie die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff einleiten können.

Betrachten wir nun einige Wirkungen des Ozon.

Die Hauptwirkung, nämlich die starke Oxydation, kann nach der gegebenen Erklärung vom Ozon als von selbst verständlich angesehen werden, denn es ist klar, dass getrennte ¹⁾ Sauerstoffatome in Verbindungen mit fremden Körpern leichter eintreten können, als solche Atome, die schon unter sich zu je zweien verbunden sind, und aus dieser Verbindung erst gelöst werden müssen, um zur Verbindung mit anderen Stoffen geeignet zu werden.

In dieser Beziehung ist das Ozon mit dem Sauerstoff im *status nascens* zu vergleichen, nur dass bei dem letzteren noch der electricische Zustand mit in Betracht kommt. Wenn nämlich Sauerstoff aus einer Verbindung, in welcher er electronegativ war, ausgeschieden wird, so wird er in eine andere Verbindung, in welcher er auch electronegativ sein muss, aus doppeltem Grunde leicht eintreten, erstens weil die Atome noch vereinzelt sind, und zweitens, weil sie schon den richtigen electricischen Zustand haben. Es kann daher der Sauerstoff im *status nascens* in manchen Fällen an Wirksamkeit das Ozon noch übertreffen.

Eine mit der vorigen verwandte Wirkung ist die, dass eine Platinplatte durch Eintauchen in ozonisirten Sauerstoff galvanisch polarisirt wird. Bekanntlich werden die beiden Electroden, welche zur galvanischen Wasserzersetzung dienen, dadurch in der Weise polarisirt, dass sie für sich allein einen entgegengesetzten Strom hervorzubringen vermögen. Man erklärt dieses daraus, dass die eine Electrode mit einer Schicht von Wasserstoffgas und die andere mit einer Schicht von Sauerstoffgas belegt ist. Hiermit stimmt es auch überein, dass eine Platinplatte, welche in Wasserstoffgas

¹⁾ [Oder nur schwach an anderen Moleculen haftende. 1866.]

getaucht wird, dadurch ebenfalls positive Polarisation annimmt. Taucht man dagegen eine Platinplatte in gewöhnliches Sauerstoffgas, so tritt die entsprechende Erscheinung, welche man vielleicht erwarten könnte, dass die Platte hierdurch negativ polarisirt wird, nicht ein, und hierin scheint ein Widerspruch gegen die erwähnte Erklärung zu liegen. Indessen glaube ich, dass man sich von diesem Unterschiede folgendermaassen Rechenschaft geben kann. Da ein Wassermolecül aus *zwei* Atomen Wasserstoff und *einem* Atome Sauerstoff besteht, so können die Atome des Wasserstoffgases, welche ebenfalls, wie die des Sauerstoffgases, je zwei zu Molecülen vereinigt sind, in die Verbindung mit Sauerstoff eintreten, ohne ihre Vereinigung unter einander aufzugeben. Die Atome des Sauerstoffgases dagegen sind, so lange sie unter einander zu Molecülen vereinigt sind, zur Verbindung mit dem Wasserstoff nicht geeignet. Daher kann der Sauerstoff in seinem gewöhnlichen Zustande keine galvanische Polarisation hervorbringen, erhält aber diese Fähigkeit durch Ozonisation.

Neben der oxydirenden Wirkung kann das Ozon, wie Schönbein am Bleisuperoxyd nachgewiesen hat, auch die entgegengesetzte Wirkung der Desoxydation üben, und das Ozon selbst wird dabei in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt. Da das letztere in gleicher Weise bei der Berührung des Ozon mit anderen Superoxyden stattfindet, so liegt die Vermuthung nahe, dass auch die Desoxydation nicht auf das Bleisuperoxyd allein beschränkt ist. Diese Wirkung lässt sich ohne Schwierigkeit erklären. Denkt man sich nämlich ein Oxyd, welches seinen Sauerstoff oder einen Theil desselben leicht abgibt, in Berührung mit einem Gase, in welchem einzelne Sauerstoffatome sich bewegen, die sich mit zweiten Atomen zu verbinden suchen, so werden diese, indem sie mit dem Oxyde in Berührung kommen, ihm die nur schwach gebundenen Atome entziehen können, wodurch die doppelte Wirkung, die Reduction des Oxydes und das Verschwinden des Ozon zugleich erklärt ist.

Das Verhalten des Ozon ist in mancher Beziehung dem der Superoxyde ähnlich. Wasserstoffsperoxyd z. B. hat bekanntlich eine starke oxydirende Wirkung, indem es sein zweites Sauerstoffatom leicht abgibt. Bringt man dagegen Wasserstoffsperoxyd mit Oxyden edler Metalle oder mit gewissen metallischen Superoxyden zusammen, so findet eine gegenseitige Reduction statt. Hierbei darf man wohl annehmen, dass die Sauerstoffatome,

welche aus dem Wasserstoffsperoxyd ausscheiden, sich mit denen, welche aus den metallischen Oxyden oder Superoxyden frei werden, zu Moleculen vereinigen.

Es kann bei dieser Erscheinung die Frage entstehen, weshalb die Atome des Ozon für sich allein, oder die in einem einzelnen Oxyde oder Superoxyde enthaltenen und leicht trennbaren Sauerstoffatome sich nicht eben so leicht unter einander vereinigen können, als die Atome zweier verschiedenartiger Stoffe sich gegenseitig vereinigen. Dabei können aber mancherlei Nebenumstände von Einfluss sein. Zunächst ist der Aggregatzustand zu berücksichtigen. In einem festen Metalloxyde oder -superoxyde sind die einzelnen Theile in unveränderlicher Lage zu einander, und man kann daher annehmen, dass die Sauerstoffatome nicht in solche Berührung mit einander kommen, wie zur Vereinigung nothwendig ist. Ein flüssiger Körper dagegen schmiegt sich an den festen besser an, und seine Theilchen besitzen zugleich die nöthige Beweglichkeit, und ebenso verhält es sich mit einem luftförmigen Körper, der ausserdem an der Oberfläche des festen Körpers noch eine Verdichtung erleidet. Ferner kann es sein, dass der gleiche electricische Zustand, in welchem sich die Sauerstoffatome einer bestimmten Verbindung befinden, sie zur Vereinigung unter einander weniger geneigt macht, als zur Vereinigung mit dem unelectricischen Ozon, oder mit den Sauerstoffatomen einer anderen Verbindung, deren electricischer Zustand möglicherweise ein anderer sein kann. Auch das electricische Leitungsvermögen der Stoffe kann in Betracht kommen, indem die zur Vereinigung nothwendigen Aenderungen des electricischen Zustandes in Berührung mit metallischen Körpern leichter geschehen können, als im Inneren schlecht leitender Körper. Vielleicht lassen sich auch noch andere Gründe zur Beantwortung jener Frage beibringen, indessen werden die angeführten schon genügen, um wenigstens zu zeigen, wie viele Umstände hier zusammenwirken können, und dass man daher nicht erwarten darf, eine einfache Gesetzmässigkeit zu finden, welche für alle Fälle gültig bleibt.

[Bei der ersten Veröffentlichung dieser kleinen Abhandlung hatte ich zum Schlusse noch eine Bemerkung über Beobachtungen der Dichtigkeit des Ozon, welche kurz vorher von Andrews und Tait angestellt waren, hinzugefügt. Ich glaubte damals, das Ergebniss dieser Beobachtungen widerspreche meiner Erklärung

des Ozon; indessen habe ich später erkannt, dass dieser Widerspruch nur scheinbar ist, indem er nicht die Hauptsache meiner Erklärung, sondern nur den schon oben (S. 328, Anmerkung) erwähnten ganz untergeordneten Nebenpunct betrifft. Es wird hiervon in der folgenden Abhandlung noch weiter die Rede sein. 1866.]

ABHANDLUNG XVIII.

Ueber den Unterschied zwischen activem und gewöhnlichem Sauerstoff.

Vorgetragen in der Züricher naturforschenden Gesellschaft am 19. October 1863; abgedruckt in der *Vierteljahrsschrift* dieser Gesellschaft Bd. VIII, S. 345; Pogg. Ann. Februarheft 1864, Bd. CXXI, S. 250; Phil. Mag. 4th Ser. Vol. XXVII, p. 261.

In einer im März 1858 mitgetheilten Abhandlung „über die Natur des Ozon“¹⁾ habe ich von dieser Modification des Sauerstoffs eine Erklärung gegeben, welche mit meinen kurz vorher veröffentlichten Ansichten über den inneren Zustand der Körper, insbesondere der Gase, im Zusammenhange stand. Damals waren unsere Kenntnisse vom activen Sauerstoff noch viel geringer als jetzt. Der Gegensatz zwischen Ozon und Antozon war noch nicht entdeckt. Man wusste nur, dass der Sauerstoff durch verschiedene Prozesse in einen erregten Zustand gebracht werden kann, in welchem er stärker oxydirend wirkt als gewöhnlicher Sauerstoff, und diesen so veränderten Sauerstoff nannte man Ozon. Neben der oxydirenden Wirkung war eben damals von Schönbein zum ersten Male auch eine desoxydirende Wirkung beobachtet, nämlich die Desoxydation von Bleisuperoxyd, und die

¹⁾ [Abhandlung XVII. dieser Sammlung.]

Veröffentlichung dieser Beobachtung¹⁾ war es, welche mir zur Mittheilung meiner Ansichten über das Ozon Veranlassung gab.

Seitdem sind viele und wichtige experimentelle Untersuchungen über den activen Sauerstoff gemacht. Schönbein selbst hat seine Epoche machende Entdeckung des Ozon durch den Nachweis des Unterschiedes zwischen Ozon und Antozon vervollständigt. Unter den anderen Arbeiten muss ich vorzugsweise die höchst interessante Schrift von G. Meissner „Untersuchungen über den Sauerstoff“ hervorheben, ferner die fortgesetzten Untersuchungen von Andrews und Tait²⁾, und die schönen von v. Babo³⁾ und Soret⁴⁾ angestellten Beobachtungen.

Die Resultate dieser neueren Untersuchungen haben den Haupttheil meiner Erklärung in auffälliger Weise bestätigt; in zwei Punkten aber, welche von nur untergeordneter Bedeutung sind, stimmen sie nicht ganz mit derselben überein. Diese Abweichungen können vielleicht bei manchen Lesern Bedenken gegen die Richtigkeit meiner Erklärung erregen, da es nicht immer leicht ist, das Wesentliche einer Erklärung vom Unwesentlichen zu unterscheiden, und diese Unterscheidung im vorliegenden Falle noch dadurch erschwert wird, dass ich selbst in meiner ersten Darstellung auf einen unwesentlichen Punkt ein grösseres Gewicht gelegt habe, als nöthig war. Ich halte es daher für zweckmässig, noch einmal auf den Gegenstand zurückzukommen, um mich darüber auszusprechen, bis wie weit ich meine Erklärung auch jetzt noch für richtig halte, und in welchen Punkten dagegen, meiner Ansicht nach, durch die neueren Untersuchungen kleine Aenderungen nothwendig geworden sind.

In meiner Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“⁵⁾, habe ich den Schluss gezogen, dass im gewöhnlichen Sauerstoff die Atome nicht ganz vereinzelt, sondern je zwei zu Moleculen verbunden sind, einen Schluss, welcher auch mit den von Gerhardt über die Constitution der Gasmoleculen geäusserten Ansichten übereinstimmt, nur dass Gerhardt sich gerade über den Sauerstoff weniger bestimmt ausgesprochen hat,

¹⁾ *Phil. Mag.* Januarheft 1858, S. 24.

²⁾ *Phil. Trans. of the Royal Soc. of London for 1860*, p. 113.

³⁾ *Berichte der naturf. Gesellschaft zu Freiburg* i. Br. Bd. III, Heft I.

⁴⁾ *Comptes rendus t. LVII*, p. 604 (October 1863).

⁵⁾ [Abhandlung XIV. dieser Sammlung.]

als ich, indem er nur sagt¹⁾: „das freie Sauerstoffatom ist aus mehreren (wenigstens zwei) Atomen zusammengesetzt.“ Auf diesem früher von mir gezogenen Schlusse fussend, gab ich von dem in gewöhnlichem Sauerstoffe enthaltenen activen Sauerstoffe, welchen man damals ohne Unterschied Ozon nannte, die Erklärung, *dass er aus einzelnen, also nicht paarweise zu Molecülen verbundenen Atomen bestehe, welche sich unter den gewöhnlichen Molecülen zerstreut befinden.*

Indem ich diese Erklärung mit den damals bekannten Thatsachen verglich, und dazu zunächst die wichtigsten Entstehungsweisen des Ozon betrachtete, fand ich Gelegenheit, auch auf den Zustand der beiden in einem gewöhnlichen Sauerstoffmolecül enthaltenen Atome näher einzugehen, und meine Ansicht darüber zu äussern. Ich sagte nämlich, dass man sich den Process, welcher stattfindet, wenn durch Berührung von atmosphärischer Luft mit feuchtem Phosphor Ozon entsteht, vielleicht folgendermaassen denken könne²⁾: „Indem der Phosphor sich mit dem umgebenden Sauerstoff verbindet, muss eine Anzahl der mit ihm in Berührung kommenden Sauerstoffmolecüle in ihre Atome zerlegt werden, und dabei kann es geschehen, dass er sich nicht mit beiden verbindet, sondern dass das eine durch die Wärmebewegung aus seiner Wirkungssphäre entfernt wird und dann vereinzelt bleibt. Es ist möglich, dass hierbei noch ein besonderer Umstand wirksam ist. Aus der Electrolyse ist es bekannt, dass in der Verbindung *verschiedenartiger* Atome zu einem Molecüle ein Theil des Molecüls positiv electricisch und der andere negativ electricisch ist. Dieses findet vielleicht auch bei der Verbindung zweier *gleichartiger* Atome, also z. B. zweier Sauerstoffatome statt, indem auch von diesen das eine positiv und das andere negativ electricisch wird. Da nun bei der Oxydation des Phosphor der Sauerstoff jedenfalls als negativer Bestandtheil in die Verbindung tritt, so kann es sein, dass von den beiden Sauerstoffatomen, welche aus einem Molecül entstehen, vorzugsweise das negative von dem Phosphor festgehalten wird, und das positive ungehindert, oder doch weniger gehindert, fortfliegen kann.“

¹⁾ Gerhardt, Lehrbuch der organischen Chemie, in deutscher Uebersetzung herausgegeben von Wagner, Bd. IV, S. 612 [französische Ausgabe t. IV, p. 574].

²⁾ [Oben S. 329].

In diesen Sätzen, und wiederholt auch noch im weiteren Verlaufe der Abhandlung, ist, soviel ich weiss, zum ersten Male und zu einer Zeit, wo noch keine experimentellen Data vorlagen, die dazu nöthigten, die Ansicht ausgesprochen, dass die beiden in einem gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle enthaltenen Atome entgegengesetzt electriche Zustände haben. Diese Ansicht ist durch die bald darauf gemachte Entdeckung, dass es zwei Arten von activem Sauerstoffe giebt, welche Schönbein durch die Worte Ozon und Antozon unterschieden hat, und dass diese beiden sich zu gewöhnlichem Sauerstoffe verbinden können, in merkwürdiger Weise bestätigt.

Was den Umstand anbetrifft, dass der active Sauerstoff sowohl oxydirend als auch desoxydirend wirken kann, so gab ich davon folgende Erklärung. Ungepaarte Atome können in Verbindungen mit anderen Stoffen leichter eintreten, als solche, die schon unter sich zu je zweien verbunden sind, und aus dieser Verbindung erst gelöst werden müssen, um zur Verbindung mit anderen Stoffen geeignet zu werden, jene werden daher stärker oxydirend wirken als diese. Denkt man sich ferner ein Oxyd resp. Superoxyd, welches seinen Sauerstoff oder einen Theil desselben leicht abgiebt, in Berührung mit einem Gase, in welchem sich Sauerstoffatome befinden, die das Bestreben haben, sich mit zweiten Atomen zu verbinden, so werden diese dem Oxyde die schwach gebundenen Atome entziehen können, wodurch gleichzeitig das Oxyd reducirt und der active Sauerstoff in gewöhnlichen übergeführt wird.

In Bezug auf diese doppelte Wirkung der Oxydation und Desoxydation verglich ich den activen Sauerstoff, wie er in gewöhnlichem Sauerstoffe enthalten sein kann, mit demjenigen Sauerstoffe, welcher sich in gewissen Superoxyden oder in Oxyden edler Metalle lose gebunden befindet, und indem ich Wasserstoffsuperoxyd als Beispiel wählte, sagte ich ¹⁾: „Wasserstoffsuperoxyd z. B. hat bekanntlich eine starke oxydirende Wirkung, indem es sein zweites Sauerstoffatom leicht abgiebt. Bringt man dagegen Wasserstoffsuperoxyd mit Oxyden edler Metalle oder mit gewissen metallischen Superoxyden zusammen, so findet eine gegenseitige Reduction statt. Hierbei darf man wohl annehmen, dass die Sauerstoffatome, welche aus dem Wasserstoffsuperoxyd

¹⁾ [Oben S. 332.]

ausscheiden, sich mit denen, welche aus den metallischen Oxyden oder Superoxyden frei werden, zu Molecülen vereinigen.“

Ich stellte dann die Frage auf, weshalb die in einem einzelnen Oxyde oder Superoxyde enthaltenen und leicht trennbaren Sauerstoffatome sich nicht ebenso leicht unter sich vereinigen können, wie die Sauerstoffatome einer Verbindung sich mit denen einer anderen Verbindung vereinigen. Unter den Gründen, welche ich zur Beantwortung als möglich bezeichnete, kommt auch der vor, dass die Sauerstoffatome verschiedener Verbindungen sich in verschiedenen electricischen Zuständen befinden können und der electricische Unterschied die Atome der einen Verbindung zur Vereinigung mit den Atomen der andern Verbindung geneigter machen kann, als zur Vereinigung unter sich selbst.

Ueber die gegenseitige Reduction zweier Superoxyde hat Brodie in einer in den Londoner *Philos. Transact.* für 1850 veröffentlichten schönen Abhandlung, welche mir bei der Abfassung meines Aufsatzes unbekannt war, eine Ansicht ausgesprochen, welche in einem Punkte der von mir ausgesprochenen ähnlich ist, in anderen Punkten aber wesentlich von ihr abweicht. Brodie nimmt an, dass der Sauerstoff der beiden Verbindungen, welche auf einander einwirken, verschiedene chemische Zustände habe. Er sagt, der Sauerstoff sei in den Verbindungen *chemically polar*, und unterscheidet den positiv polaren und den negativ polaren Zustand. Zwei Quantitäten Sauerstoff, welche sich in diesen beiden Zuständen befinden, suchen sich unter einander chemisch zu verbinden, ebenso wie Sauerstoff und Wasserstoff sich verbinden können. Die Frage, worauf die chemische Verschiedenheit der beiden Sauerstoffmengen beruht, und wie die Molecüle beschaffen sind, entscheidet er nicht, sondern erklärt diese Frage am Schlusse seiner Abhandlung ausdrücklich für eine offene. Seine Ansicht scheint sich indessen dahin zu neigen, dass die Stoffe, welche in der Chemie als einfache betrachtet werden, selbst noch wieder aus anderen zusammengesetzt sind, „*that they consist of yet other and further elements.*“ Vom Sauerstoffe speciell sagt er: „*On this view, the real fact which lay hid under these phenomena, might be the synthesis of the oxygen from the ultimate and further elements of which the oxygen consisted.*“

Meine Erklärung dagegen führt die Erscheinungen ganz bestimmt auf eine einfache Molecularconstitution zurück, indem sie davon ausgeht, dass die Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffs

zweiatomig sind, und dass die Atome das Bestreben haben, sich, wenn sie frei sind, wieder paarweise zu Molecülen zu vereinigen. Wenn zwischen zwei Sauerstoffatomen ein electricischer Gegensatz besteht, so wird dadurch ihre Vereinigung befördert; aber selbst wenn dieser Gegensatz nicht besteht, so ist die Tendenz zur Vereinigung doch vorhanden, und der electricische Gegensatz bildet sich dann bei der Vereinigung von selbst. Auf diese Weise erklärt es sich, dass die Sauerstoffatome einer Verbindung sich zwar leichter mit den Sauerstoffatomen einer andern Verbindung, welche einen andern electricischen Zustand haben, vereinigen, dass aber unter geeigneten Umständen, z. B. bei erhöhter Temperatur, auch die Sauerstoffatome einer einzelnen Verbindung aus dieser austreten und sich unter einander zu Molecülen vereinigen können, und dass dadurch Sauerstoff von derselben Art entsteht, wie wenn zwei in verschiedenen Verbindungen enthaltene Sauerstoffmengen zusammentreten. Brodie's Ansicht, nach der nur solche Sauerstoffmengen, welche entgegengesetzte chemische Polarität haben, sich unter einander zu verbinden suchen, lässt diesen letzten Vorgang ganz unerklärt, und auch in den übrigen Vorgängen bleibt eine grössere Unbestimmtheit, als bei meiner Erklärung.

Nach dem bisher Gesagten kann ich dasjenige, was ich von meiner in der früheren Abhandlung ausgesprochenen Ansicht auch jetzt, nach den neueren Entdeckungen, noch glaube unverändert festhalten zu dürfen, kurz in folgende zwei Sätze zusammenfassen, von denen der eine dort von vornherein den Hauptpunkt meiner Erklärung bildete, und der andere im Verlaufe der Auseinandersetzungen als ein wahrscheinlicher Satz mit zu Hülfe genommen wurde: 1) *Gewöhnlicher Sauerstoff besteht aus gepaarten, activer Sauerstoff aus ungepaarten Atomen*¹⁾. 2) *Die beiden Atome, welche ein Molecül gewöhnlichen Sauerstoffs bilden, befinden sich in entgegengesetzten electricischen Zuständen.*

Ich gehe nun dazu über, die beiden Punkte zu besprechen, in welchen ich glaube, meine ursprünglich ausgesprochene Ansicht ändern zu müssen.

¹⁾ [Unter *gepaarten* Atomen verstehe ich hier solche Atome, von denen je *zwei* zu einem Molecüle verbunden sind, und unter *ungepaarten* Atomen solche, die sich nicht in dieser bestimmten Verbindung zu je *zwei* befinden und die leichter, als so verbundene Atome, einzeln in Wirksamkeit treten können. 1866.]

Zu jener Zeit war, wie schon erwähnt, nichts davon bekannt, dass es ausser dem Ozon noch eine zweite Art von activem Sauerstoffe gebe, und vom Ozon wusste man noch nicht, dass in seinem Verhalten zu dem in verschiedenen Verbindungen befindlichen Sauerstoffe irgend ein Unterschied der Art stattfinde, wie in dem Verhalten einer Electricität zu der gleichartigen oder zu der entgegengesetzten Electricität. Ich glaubte es daher als eine Thatsache betrachten zu müssen, dass ein solcher Unterschied nicht bestehe. Da nun einerseits nach meiner Ansicht über den Zustand der gewöhnlichen Sauerstoffmoleculé vorauszusetzen war, dass die Atome eines Moleculs im Momente, wo sie sich trennen, entgegengesetzt electricisch seien; da ich aber andererseits es für eine durch Beobachtungen festgestellte Thatsache hielt, dass der durch diese Trennung entstandene active Sauerstoff bei seinem weitem Fortbestehen keine Eigenschaften besitze, welche diesem electricischen Gegensatze entsprechen, so machte ich die Annahme, dass der electro-positive oder electro-negative Zustand, welchen die Atome im Momente der Trennung haben, sich nachher verliere, und die Atome electricisch neutral werden. Man wird aber zugestehen, dass diese Annahme nicht durch die meiner Erklärung zu Grunde liegende Idee nothwendig bedingt war, sondern dass es nur eine Nebenannahme ist, die zu Hülfe genommen werden musste, um dem damals vorausgesetzten Sachverhalte zu genügen. Sie kann daher, soweit die verbesserten Kenntnisse über den Sachverhalt es erfordern, aufgegeben und abgeändert werden, ohne dass die Grundidee meiner Erklärung davon berührt wird.

Es kommen in der Chemie häufig Fälle vor, wo eine gegebene Quantität Sauerstoff sich vollständig mit einem andern Stoffe verbindet, und zwar so, dass alle Atome dieses Sauerstoffs in der Verbindung in gleicher Weise enthalten sind, und daher auch alle einen und denselben electricischen Zustand, in den meisten Fällen den electro-negativen, haben müssen. Wenn nun der obigen Annahme gemäss in dem Sauerstoffe, bevor er die Verbindung mit dem andern Stoffe eingeht, die Hälfte der Atome electro-positiv und die andere Hälfte electro-negativ ist, so muss beim Entstehen der Verbindung die eine Hälfte der Atome ihren electricischen Zustand ändern. Ebenso kommen umgekehrt Fälle vor, wo Sauerstoff aus einer Verbindung ausgeschieden wird, und wo im Momente der Ausscheidung, wie man voraussetzen darf, alle Atome gleichen electricischen Zustand haben, während nachher, nachdem

der frei gewordene Sauerstoff in seinen gewöhnlichen Zustand übergegangen ist, die Atome, der Annahme nach, zur Hälfte positiv und zur Hälfte negativ sind. Hiernach darf man die electriche Verschiedenheit der Sauerstoffatome nicht so auffassen, als ob es zwei Arten von Sauerstoffatomen gäbe, von denen die einen ein für allemal electro-positiv, und die anderen ein für allemal electro-negativ sind, sondern man muss die Möglichkeit des Ueberganges aus dem einen Zustande in den andern zugestehen.

Darin liegt zugleich die Möglichkeit ausgesprochen, dass die Atome, wenigstens momentan, sich auch in Zwischenzuständen befinden, und unter andern auch unelectrisch sein können. Ob aber die Uebergänge immer plötzlich stattfinden, oder ob die Atome auch in jenen Zwischenzuständen für längere Zeit verharren und von einem zum andern allmählig übergehen können, ist damit noch nicht entschieden, sondern kann nur aus Beobachtungsdaten geschlossen werden.

Beim Ozon im engeren Sinne sprechen die von Schönbein in neuerer Zeit beobachteten Thatsachen dafür, dass die activen Atome, welche das Ozon bilden, electro-negativ sind, und diesen electriche Zustand so lange, wie das Ozon als solches besteht, unveränderlich beibehalten. Wie sich das Antozon in Bezug auf die Beständigkeit seines electriche Zustandes verhält, lässt sich aus den bisher bekannten Thatsachen noch nicht mit Sicherheit entnehmen.

Der zweite Punkt, in welchem ich glaube meine ursprünglich gegebene Erklärung etwas ändern zu müssen, hängt mit den Volumenänderungen zusammen, welche der Sauerstoff dadurch erleidet, dass ein Theil desselben aus dem gewöhnlichen in den activen Zustand oder umgekehrt übergeht.

In der schon citirten Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“, habe ich alle Volumenverhältnisse gasförmiger Körper auf den einen Satz zurückgeführt, „dass bei gleicher Temperatur die einzelnen Molecüle aller Gase in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben.“ Wenn dieser Satz richtig ist, so müssen von allen Gasen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke in gleichen Räumen gleich viele Molecüle sein. Betrachtet man nun eine gewisse Menge gewöhnlichen Sauerstoffs, so sind darin meiner Ansicht nach die Atome paarweise zu Molecülen verbunden. Werden bei der Erregung dieses Sauerstoffs eine Anzahl von Molecülen

in ihre Atome zerlegt, so fragt es sich nun, wie sich diese einzelnen Atome verhalten, ob sie vereinzelt bleiben und für sich allein ihre Bewegungen machen, so dass jedes dieser Atome in dem Gase die Rolle eines Molecüls spielt, oder ob sie irgend welche andere Verbindungen eingehen.

Ich habe bei meiner ersten Erklärung angenommen, dass die getrennten Atome vereinzelt bleiben und Molecüle für sich bilden, so dass also im erregten Sauerstoffe mehr Molecüle enthalten seien, als in derselben Quantität Sauerstoff im unerregten Zustande, und daraus schloss ich, dass der Sauerstoff im erregten Zustande ein grösseres Volumen einnehme, als im unerregten. Es existirten damals freilich schon Versuche über die Dichtigkeit des Ozon von Andrews und Tait¹⁾, welche das jener Annahme widersprechende Resultat gegeben hatten, dass ozonhaltiger Sauerstoff, wenn das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt wird, dabei an Volumen zunimmt; diese Versuche standen aber damals noch so isolirt da, und schienen mir wegen ihrer Schwierigkeit so viele mögliche Fehlerquellen zu enthalten, dass ich, ohne die Geschicklichkeit und Sorgfalt jener Forscher in Zweifel zu ziehen, doch glaubte, meinen Bedenken an der Zuverlässigkeit des Resultats noch Raum geben und meine Annahme festhalten zu dürfen.

Seitdem haben dieselben beiden Forscher ihre Untersuchung des Gegenstandes fortgesetzt, und auch von Babo und Soret haben Beobachtungen darüber angestellt. Durch diese Untersuchungen, bei deren Beschreibung die betreffenden Autoren immer nur von Ozon und nicht von zwei Arten von activem Sauerstoffe sprechen, hat sich jenes früher gefundene Resultat, dass ozonhaltiger Sauerstoff ein geringeres Volumen einnimmt, als dieselbe Menge Sauerstoff, wenn sie sich durchweg im gewöhnlichen Zustande befindet, vollkommen bestätigt, und als specielles Ergebniss hat sich noch herausgestellt, dass die Differenz zwischen den beiden Volumen gerade so gross ist, als ob der Theil des Sauerstoffs, welcher sich im Zustande von Ozon befindet, gar nicht existirte.

Es fragt sich nun, ob und in welcher Weise meine Erklärung, dass der active Sauerstoff sich vom gewöhnlichen dadurch unterscheidet, dass er aus ungepaarten Atomen besteht, mit dieser in Bezug auf das Volumen gefundenen Thatsache in Einklang zu

¹⁾ *Proc. of the R. Soc. of London Vol. VIII, p. 498, und Pogg. Ann. Bd. CII, S. 625.*

bringen ist. Man muss es nach diesen Beobachtungen als ausgemacht betrachten, dass die ungepaarten Atome, aus welchen das Ozon besteht, nicht vereinzelt bleiben und Molecüle für sich bilden, sondern sich irgendwie an die Molecüle des umgebenden gewöhnlichen Sauerstoffs anschliessen, und mit ihnen zusammen complicirtere Molecüle bilden. Um aber dabei doch das Wesentliche meiner Erklärung aufrecht zu erhalten, muss man über die Constitution der so entstandenen complicirteren Molecüle bestimmte Annahmen machen.

Man muss nämlich zunächst annehmen, dass die complicirteren Molecüle nicht aus mehreren Atompaaren bestehen, wie wenn mehrere gewöhnliche Sauerstoffmolecüle sich unter einander verbunden hätten, sondern, dass die Atome, welche den activen Sauerstoff bilden, als *ungepaarte* Atome in den Molecülen enthalten sind. Der einfachste Fall der Art ist der, wenn jedes der complicirteren Molecüle aus einem Atompaare und einem damit verbundenen activen Atome besteht; sollten aber mehrere active Atome in ihm vorkommen, so müssten diese sich in solchen Lagen befinden, dass sie keine unter sich verbundenen Paare bilden, sondern als einzelne Atome an dem Molecüle haften, und als solche auch von ihm ausgeschieden werden können. Ferner muss man, um die starke oxydirende Wirkung des activen Sauerstoffs zu erklären, annehmen, dass es leichter ist, jene ungepaarten Atome von den Molecülen zu trennen, als zwei zu einem Paare verbundene Atome von einander zu scheiden, dass also im Verhältnisse zu der Kraft, mit welcher zwei gepaarte Atome sich gegenseitig festhalten, die ungepaarten Atome nur lose gebunden sind.

Hiernach besteht die zweite Aenderung, welche ich glaube mit meiner Erklärung vornehmen zu müssen, einfach darin, dass ich, anstatt die ungepaarten Atome als vollkommen frei zu betrachten, nur sage, sie können möglicher Weise *entweder frei oder lose gebunden* sein.

Der Fall, wo ein Atom an irgend ein Molecül lose gebunden ist, ist von dem, wo es frei ist, in chemischer Beziehung sehr wenig verschieden, und es hätte um so näher gelegen, ihn bei meiner ersten Erklärung gleich mit ins Auge zu fassen, als ich selbst schon den in reinem Sauerstoffe enthaltenen activen Sauerstoff mit solchem Sauerstoffe verglich, der in Superoxyden oder Oxyden edler Metalle lose gebunden vorkommt. Ich muss es daher als eine Unachtsamkeit eingestehen, dass ich damals auf den

Punkt, dass die Atome ganz frei seien, irgend ein Gewicht legte, und aus diesem Grunde das Resultat der ersten Beobachtungen von Andrews und Tait für unwahrscheinlich hielt, und dass ich nicht vielmehr von vornherein jene beiden Fälle als gleich möglich bezeichnete. Wenn man die Alternative stellt, dass die ungepaarten Atome frei oder lose gebunden sein können, so umfasst die Erklärung nicht nur den in reinem Sauerstoffe enthaltenen activen Sauerstoff und den, welcher in irgend einer chemischen Verbindung in solcher Weise enthalten ist, dass er leicht in andere Verbindungen übertritt, und insofern activ genannt werden kann, sondern auch den Sauerstoff in *status nascens*.

Ich will nun noch einige Bemerkungen darüber machen, wie man sich, meiner Ansicht nach, die in reinem Sauerstoffe befindlichen complicirteren Molecüle, welche die activen Atome enthalten, etwa constituirt denken kann. Dabei muss ich aber ausdrücklich hervorheben, dass ich das, was hierüber zu sagen ist, nicht als nothwendig mit zu meiner Erklärung gehörig betrachte, sondern glaube, dass man die Erklärung, soweit sie im Vorigen enthalten ist, annehmen kann, selbst wenn man über die Specialitäten der Molecularconstitution noch verschiedener Ansicht sein sollte. Ich will daher, bevor ich zu diesen Bemerkungen übergehe, das Wesentliche meiner Erklärung in der den neueren Entdeckungen angepassten Form noch einmal kurz zusammenfassen:

Die Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffs sind zweiatomig, und enthalten je ein electro-positives und ein electro-negatives Atom. Der active Sauerstoff besteht aus ungepaarten Atomen, welche entweder frei oder lose gebunden sein können, und je nachdem diese Atome electro-negativ oder electro-positiv sind, bilden sie Oзон oder Antozon.

Alle oben genannten Beobachter, welche gefunden haben, dass ozonhaltiger Sauerstoff ein kleineres Volumen einnimmt, als gewöhnlicher, sind darüber einig, dass im ersteren complicirtere Molecüle vorkommen müssen, als im letzteren. In der That ist dieses auch, wie schon gesagt, als ein unmittelbares Ergebniss jener Beobachtungen anzusehen, sofern man den Satz, dass das Volumen eines Gases der Anzahl seiner Molecüle proportional ist, als feststehend betrachtet. Ueber die Art, wie man sich die Zusammensetzung der Molecüle zu denken habe, sind sie aber verschiedener Ansicht.

Andrews und Tait knüpfen ihre Betrachtung an Versuche,

welche sie mit zusammengesetzten Gasen, besonders mit Stickstoffoxyd und Kohlenoxyd angestellt haben. Als sie innerhalb dieser Gase dieselben electricischen Entladungen stattfinden liessen, durch welche sie die Erregung des Sauerstoffs bewirkt hatten, beobachteten sie ebenso, wie bei diesem, Volumenverringern, welche sie daraus erklären, dass die Bestandtheile der betreffenden Gase unter dem Einflusse der Entladungen theilweise aus ihren bisherigen Verbindungen gelöst und in andere Verbindungen übergeführt werden, welche ein geringeres Volumen einnehmen. Hiervon ausgehend sprechen sie die Vermuthung aus, dass auch der Sauerstoff nicht, wie man bis jetzt annimmt, ein einfacher, sondern ein chemisch zusammengesetzter Stoff sei, dessen Bestandtheile sich ebenfalls in verschiedener Weise unter einander verbinden können. Diese Erklärungsweise, welche mit der Brodie'schen übereinstimmt, weicht von den sonst verbreiteten Ansichten so sehr ab, dass man, wie ich glaube, nur dann auf sie eingehen dürfte, wenn keine andere Erklärung möglich wäre.

Von Babo schliesst sich einer früher von Weltzien¹⁾ ausgesprochenen Ansicht an, welche meiner Erklärung entgegengesetzt ist, indem sie dahin geht, dass der gewöhnliche Sauerstoff aus einfachen Atomen und das Ozon aus zweiatomigen Molecülen bestehe, und er verspricht, seine Gründe dafür in einer späteren Abhandlung zu entwickeln²⁾. Dieser Ansicht kann ich in keiner Weise beipflichten, da schon die Vergleichung des Volumens des Sauerstoffs mit den Volumen seiner Verbindungen mich, ganz unabhängig vom Ozon, zu der Annahme geführt hatte, dass der Sauerstoff aus zweiatomigen Molecülen bestehen müsse, und ich ferner nicht einsehe, wie sich die Wirkungen des Ozon und die gegenseitige Verbindung von Ozon und Antozon zu gewöhnlichem Sauerstoffe erklären sollen, wenn die Molecüle des Sauerstoffs als einatomig vorausgesetzt werden. Ich muss natürlich, bevor ich weiter auf

1) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 128.

2) [Mit Bezug auf die Worte: „und er verspricht, seine Gründe dafür in einer späteren Abhandlung zu entwickeln“ sagt Hr. Weltzien in den *Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. CXXXVIII, S. 164, dieses sei ein Irrthum, indem er kein solches Versprechen gegeben habe. Ich denke aber, dass jeder, der meinen Satz mit einiger Aufmerksamkeit liest, erkennen wird, dass jene Worte sich gar nicht auf Hrn. Weltzien, sondern auf Hrn. von Babo beziehen. 1866.]

die Beurtheilung dieser Ansicht eingehen kann, abwarten, welche Gründe von Babo für dieselbe beibringen wird.

Soret spricht über die Art der Zusammensetzung der Molecüle keine bestimmte Ansicht aus. Er erklärt es zuerst als ein Ergebniss der Beobachtungen, dass das Ozon Molecüle von mehr Atomen haben müsse, als der gewöhnliche Sauerstoff, und indem er dann anführt, dass eine grosse Anzahl von Chemikern und Physikern jetzt annehmen, dass beim gewöhnlichen Sauerstoffe die Molecüle schon zweiatomig seien, sagt er, dass man dieser Annahme gemäss den Molecülen des Ozon mehr als zwei Atome zuschreiben müsse. Er erörtert dann zunächst als Beispiel den einfachsten Fall, dass ein Molecül aus drei Atomen bestehe, und fährt dann fort: *„Il est clair que rien dans les faits connus ne prouve que l'ozone resulte du groupement de 3 atomes plutôt que de 4, 5 etc.; pour déterminer ce nombre il faudrait connaître la densité de ce corps.“* In einer Anmerkung sagt er, da nach den Versuchen von Sainte-Claire Deville und Troost und von Bineau die Dichtigkeit des Schwefeldampfes in der Nähe des Siedepunctes dreimal so gross sei, als bei sehr hohen Temperaturen, so existire vielleicht eine Analogie zwischen diesen beiden Zuständen des Schwefels und den beiden allotropen Zuständen des Sauerstoffs, in welchem Falle man beim Ozon eine solche Molecularconstitution voraussetzen müsse, dass seine Dichtigkeit dreimal so gross sei als die des gewöhnlichen Sauerstoffs. Hiernach müssten also, wenn die gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle zweiatomig sind, beim Ozon die Molecüle sechsatomig sein.

Ich glaube nun, dass die oben angeführten, aus meiner Erklärung hervorgehenden Bedingungen, welche die in erregtem Sauerstoffe befindlichen complicirteren Molecüle erfüllen müssen, Anhaltspuncte geben, um, wenn auch nicht mit Sicherheit über die Zusammensetzung dieser Molecüle zu entscheiden, so doch über den Grad der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen möglichen Zusammensetzungsweisen gewisse Schlüsse zu ziehen. Ich will dabei zunächst das Ozon im engeren Sinne betrachten, welches durch sein chemisches und physikalisches Verhalten schliessen lässt, dass es aus electro-negativen Atomen besteht. Da nun nach meiner Erklärung die activen Atome als ungepaarte Atome in den betreffenden Molecülen enthalten sein müssen, und da sie ferner im vorliegenden Falle gleiche electriche Zustände haben müssen, so wird es aus diesen beiden Gründen viel wahrscheinlicher, dass in einem

Molecüle nur Ein Ozonatome enthalten ist, als dass mehrere solche in ihm vorkommen. Der von Soret beispielsweise angeführte Fall, wo die complicirteren Molecüle aus drei Atomen bestehen, scheint mir daher mit den Fällen, wo sie aus vier, fünf etc. Atomen bestehen, nicht bloss gleichberechtigt zu sein, sondern sich vor ihnen durch eine bei Weitem grössere Wahrscheinlichkeit auszuzeichnen. Was den anderen von Soret speciell angeführten Fall betrifft, in welchem die Molecüle aus sechs Atomen bestehen müssten, so kann ich diesen von meinem Standpunkte aus nur als sehr unwahrscheinlich betrachten ¹⁾).

¹⁾ [Die nachfolgende Anmerkung ist, während diese Abhandlung in Pogg. Ann. gedruckt wurde, noch als Nachtrag hinzugefügt.]

Als ich diese Abhandlung schrieb, kannte ich die Arbeit von Soret nur aus der oben citirten, in den Comptes rendus der Pariser Academie enthaltenen Note. Seitdem habe ich aus einer in den Archives des sciences phys. et nat. (t. XVIII) und in den Verhandlungen des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg (Bd. III) erschienenen vollständigeren Abhandlung [auch in Pogg. Ann. Bd. CXXI abgedruckt] einige weitere Aufschlüsse über Soret's Ansichten erhalten, indem sich in dieser Abhandlung mehrere nicht unwesentliche Ergänzungen befinden.

Die in den Compt. rend. stehende Anmerkung, in welcher davon die Rede ist, dass, nach Analogie der beiden Modificationen des Schwefeldampfes das Ozon möglicherweise eine dreimal so grosse Dichtigkeit haben könne als gewöhnlicher Sauerstoff, kommt auch hier vor, aber mit folgendem, dort nicht befindlichem Schlussätze: „doch macht bis jetzt keine Thatsache, soviel ich weiss, diese Analogie wahrscheinlich.“ — In einer anderen Anmerkung, welche in den Compt. rend. fehlt, wird über die von Weltzien aufgestellte Hypothese gesagt: „Diese Ansicht stimmt mit dem in dieser Abhandlung erwähnten Versuche überein, aber sie scheint nicht zu erklären, warum Ozon oxydirender ist als Sauerstoff.“ — Die in den Compt. rend. nur kurz als Beispiel angeführte Molecularconstitution, bei welcher ein Molecül aus drei Atomen besteht, ist hier etwas ausführlicher besprochen, und es sind dabei mehrere, meiner Ansicht nach sehr treffende Bemerkungen gemacht.

Aus diesen in der Abhandlung vorkommenden Stellen glaube ich schliessen zu dürfen, dass Soret auf die als Beispiel gewählte Molecularconstitution ein grösseres Gewicht legt, als es nach jener abgekürzten Note schien, und dass somit zwischen den Ansichten dieses geschickten und um die Erforschung der Eigenschaften des Ozon besonders verdienten Physikers und den meinigen eine mir sehr erfreuliche Uebereinstimmung herrscht. Auch Soret selbst spricht sich am Ende der Abhandlung über die Beziehung zwischen seiner Annahme und meiner früher aufgestellten Theorie dahin aus, dass zu meiner Hypothese, nach welcher das Ozon aus einzelnen, nicht paarweise verbundenen Atomen besteht, die Annahme, dass

Wenn man annimmt, dass beim Ozon die activen Atome sich mit den gewöhnlichen Sauerstoffmoleculen zu neuen complicirteren Moleculen verbunden haben, so lässt sich daraus auch die Beständigkeit des Ozons, wenn es bei niederer Temperatur aufbewahrt wird, und insbesondere die Beständigkeit des electro-negativen Zustandes der activen Atome leichter erklären, als bei der Annahme, dass die activen Atome vereinzelt bleiben. Wie nämlich überhaupt in chemischen Verbindungen jedes Atom einen gewissen electricischen Zustand hat, welcher nicht willkürlich und veränderlich ist, sondern zu den Eigenthümlichkeiten der Verbindung gehört, so kann man dieses auch von den zu einem Molecüle vereinigten Sauerstoffatomen voraussetzen, und im vorliegenden Falle annehmen, dass die activen Atome als electro-negative in den Moleculen enthalten seien, und diesen electricischen Zustand so lange beibehalten müssen, wie sie sich in dieser Verbindung befinden.

Dabei ist es nicht nothwendig, dass der ozonhaltige Sauerstoff im Ganzen eine electroskopisch wahrnehmbare negativ-electrische Spannung zeige. Man kann nämlich, wie man es ja auch bei anderen chemisch zusammengesetzten Moleculen thut, annehmen, dass die electricischen Zustände der einzelnen Atome eines Molecöls in solchen Beziehungen zu einander stehen, dass das Molecül im Ganzen unelectrisch ist, indem nämlich die Mengen von freier positiver oder negativer Electricität, welche die einzelnen Atome eines Molecöls besitzen, als algebraische Summe gerade Null geben.

Ich muss nun noch vom *Antozon* sprechen.

Meissner hat bei seinen Untersuchungen über den Sauerstoff Beobachtungen gemacht, aus welchen er schliesst, dass bei der Erregung des Sauerstoffs durch electricische Induction neben dem Ozon noch ein anderer Stoff entsteht, welcher eine höchst merkwürdige Einwirkung auf den Wasserdampf ausübt und dadurch seine Existenz verräth. Durch weitere Verfolgung des Gegenstandes glaubt er sich davon überzeugt zu haben, dass dieser Stoff nichts anderes ist, als die von Schönbein mit dem Worte *Antozon* bezeichnete Modification des Sauerstoffs.

diese einzelnen Atome sich im Augenblicke, wo sie frei werden, gleich mit den unzerlegten Sauerstoffmoleculen verbinden, hinzugefügt werden kann, ohne dass meine Beweisführung dadurch erschüttert wird, und dass dann meine Theorie mit der von ihm auseinandergesetzten übereinstimmt.

Das Ergebniss, dass bei der Erregung des Sauerstoffs durch electriche Induction gleichzeitig mit dem Ozon auch Antozon gebildet wird, stimmt sehr gut mit meiner Annahme überein, dass jedes Molecül des gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei entgegengesetzt electriche Atomen besteht, und ich möchte, gegenüber der etwas veränderten Art, wie Meissner die Sache aufzufassen scheint, dass nämlich die Atome erst durch die electriche Influenz die entgegengesetzt electriche Zustände annehmen, daran festhalten, dass der electriche Gegensatz zwischen den Atomen jedes Molecüls schon im Voraus stattfindet, wenn derselbe auch durch die Influenz möglicher Weise noch verstärkt werden kann. In Bezug auf die Trennung der beiden Atome stimme ich Meissner darin bei, dass sie sich am leichtesten daraus erklären lässt, dass ein electriche Körper auf die beiden Atome Kräfte ausübt, welche der Richtung nach entgegengesetzt sind.

Auch bei anderen Erregungsarten des Sauerstoffs hat Meissner Beobachtungen gemacht, welche den vorher erwähnten entsprechen, und ebenfalls auf die Bildung von Antozon schliessen lassen. Es fragt sich nun, wie das Antozon, sofern es in reinem Sauerstoffe vorkommt, sich darin verhält.

Nach den Beobachtungen von Meissner ist das Antozon, selbst in trockenem und kaltem Sauerstoffe, weniger beständig, als das Ozon, indem es nicht, wie dieses, auf unbestimmte Zeit fortbesteht, sondern nach und nach verschwindet, d. h., sich in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. Hieraus muss man wohl schliessen, dass die electro-positiven Sauerstoffatome, falls sie sich überhaupt mit den Molecülen des gewöhnlichen Sauerstoffs zu complicirteren Molecülen verbinden, in dieser Verbindung noch weniger festgehalten werden als die electro-negativen. Ueber die Art der Molecularconstitution in antozonhaltigem Sauerstoffe eine bestimmte Behauptung aufzustellen, welche mehr aussagte als das, was sich aus meinen obigen Bedingungen ergibt, die erfüllt sein müssen, damit die betreffenden Atome als activer Sauerstoff wirken können, würde mir bei den unvollkommenen Kenntnissen von den physikalischen Eigenschaften des antozonhaltigen Sauerstoffs für jetzt zu gewagt erscheinen.

Auch darüber, ob die Antozonatome in reinem Sauerstoffe ihren electro-positiven Zustand ebenso unveränderlich beibehalten, wie in chemischen Verbindungen mit anderen Stoffen, z. B. in Wasserstoffsperoxyd und Bariumsperoxyd, oder ob und unter

welchen Umständen sie den electro-positiven Zustand verlieren und sich dem unelectrischen nähern, kann, wie ich glaube, aus den bis jetzt bekannten Thatsachen noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Diese Frage wird wohl im Zusammenhange mit der vorher erwähnten, ob die Atome des Antozon sich auch, wie diejenigen des Ozon, mit den gewöhnlichen Sauerstoffmoleculen zu complicirteren Moleculen verbinden, zu behandeln sein.

Wenn sich in reinem Sauerstoffe gleichzeitig Ozon und Antozon befindet, so kann dadurch möglicher Weise eine eigenthümliche Molecularconstitution entstehen, welche von denen, die stattfinden, wenn nur Ozon oder nur Antozon vorkommt, verschieden ist. Es ist nämlich denkbar, dass, wenn ein ursprünglich zweiatomiges Molecül sich mit einem electro-negativen Atome verbunden hat, es gerade dadurch geneigt wird, sich nun auch noch mit einem electro-positiven Atome zu verbinden, und dass dadurch vieratomige Molecüle entstehen, in welchen nur zwei Atome ein Paar bilden. Die beiden anderen Atome können sich in solchen Lagen befinden, dass sie unter sich nicht in directe Berührung kommen, und daher keine Gelegenheit haben, sich zu einem Paare zu vereinigen. In diesem Falle würden die letzteren Atome den oben für activen Sauerstoff gestellten Bedingungen genügen, dass jedes wieder als einzelnes Atom von dem Molecüle getrennt werden kann, und zwar mit einer Kraft, die geringer ist als die, welche nöthig ist, um die Atome eines Paares von einander zu trennen. Durch eine solche Anordnung der Atome liesse sich vielleicht die von Meissner gemachte Beobachtung erklären, dass Antozon in trockenem Sauerstoffe beständiger ist, wenn sich gleichzeitig auch Ozon im Sauerstoffe befindet, als wenn das Ozon nicht zugegen ist; welches Verhalten auf den ersten Blick dem Satze, dass Ozon und Antozon sich unter einander zu gewöhnlichem Sauerstoffe zu verbinden suchen, zu widersprechen scheint.

B e r i c h t i g u n g.

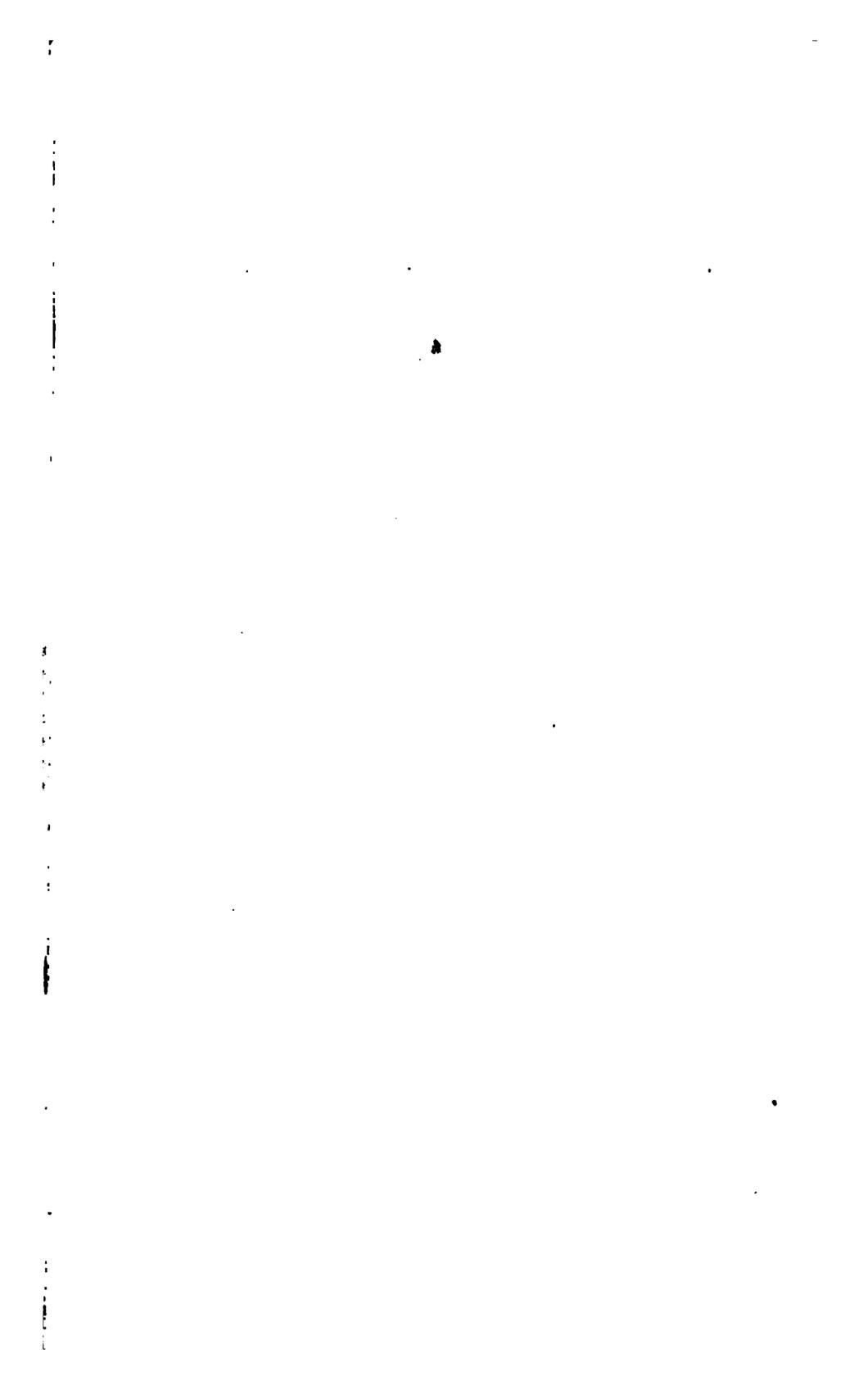
Seite 31, Zeile 16 von oben ist das Wort „umkehrbare“ zu streichen.

Bemerkung zum ersten Theile.

In der mathematischen Einleitung des ersten Theiles §§. 4 und 6 ist stillschweigend vorausgesetzt, dass die in den Gleichungen (11) und (18) vorkommenden Functionen $F(x, y)$ und $F(x, y, z)$ von der Art sind, dass für gegebene Werthe der Veränderlichen x, y respective x, y, z die Function immer nur Einen Werth hat. Dieses ist in der That der Hauptfall, um dessen Betrachtung es sich dort nur handelte; indessen ist auch leicht zu erkennen, welcher Unterschied in den Ergebnissen entstehen kann, wenn diese Voraussetzung nicht gemacht wird.

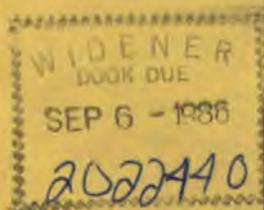
1734
2"

~





THE BORROWER WILL BE CHARGED AN OVERDUE FEE IF THIS BOOK IS NOT RETURNED TO THE LIBRARY ON OR BEFORE THE LAST DATE STAMPED BELOW. NON-RECEIPT OF OVERDUE NOTICES DOES NOT EXEMPT THE BORROWER FROM OVERDUE FEES.



CANCELLED
SEP 26 1986