



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

Ueber die bewegende Kraft der Wärme

Rudolf Clausius

Über die bewegende Kraft der Wärme

1- f SP 2627

OSTWALD'S KLASSIKER

DER

EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

8. In Leinen gebunden.

Es sind bis jetzt erschienen aus den Gebieten der

Physik und Astronomie:

- Nr. 1. **H. Helmholtz**, Über d. Erhaltung der Kraft. (1847.) (60 S.) *M* —.80.
- » 2. **C. F. Gauss**, Allg. Lehrsätze in Beziehung auf d. im verkehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernung wirkenden Anziehungs- und Abstossungskräfte. (1840.) Herausg. v. A. Wangerin. (60 S.) *M* —.80.
- » 7. **F. W. Bessel**, Länge d. einfachen Sekundenpendels. (1826.) Herausg. von H. Bruns. Mit 2 Taf. (171 S.) *M* 3.—.
- » 10. **F. Neumann**, D. mathem. Gesetze d. inducirten elektrischen Ströme. (1845.) Herausg. v. C. Neumann. (96 S.) *M* 1.50.
- » 11. **Galileo Galilei**, Unterredungen u. mathem. Demonstrationen üb. zwei neue Wissenszweige etc. (1638.) 1. Tag m. 13 u. 2. Tag m. 26 Fig. im Text. Aus d. Italien. übers. u. herausg. v. A. v. Oettingen. (142 S.) *M* 3.—.
- » 12. **Kant's** Allgemeine Naturgeschichte und Theorie des Himmels, od. Versuch von der Verfassung und dem mechanischen Ursprunge des ganzen Weltgebäudes nach Newtonischen Grundsätzen abgehandelt. (1755.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. (158 S.) *M* 2.40.
- » 13. **Coulomb**, 4 Abhdl. üb. d. Elektrizität u. d. Magnetismus. (1785–1786.) Übers. u. herausg. v. W. König. Mit 14 Textfig. (88 S.) *M* 1.80.
- » 20. **Chr. Huyghens**, Abhandlung üb. d. Licht. (1678.) Herausg. von E. Lommel. Mit 57 Textfig. (115 S.) *M* 2.40.
- » 21. **W. Hittorf**, Über d. Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. (1853–1859.) I. Hälfte. Mit 1 Taf. Herausg. v. W. Ostwald. (87 S.) *M* 1.80.
- » 23. ——— II. Hälfte. Mit 1 Taf. Herausg. v. W. Ostwald. (142 S.) *M* 1.50.
- » 24. **Galileo Galilei**, Unterredungen u. mathem. Demonstrationen über 2 neue Wissenszweige etc. (1638.) 3. u. 4. Tag mit 90 Fig. im Text. Aus dem Italien. u. Latein. übers. u. herausg. von A. von Oettingen. (141 S.) *M* 2.—.

- Nr. 25. Galileo Galilei, Unterredungen und mathem. Demonstrationen über 2 neue Wissenszweige etc. (1638.) Anhang zum 3. u. 4. Tag, 6. u. 8. Tag, mit 23 Fig. im Text. Aus dem Italien. u. Latein. übers. und herausg. von A. von Oettingen. (66 S.) M 1.20.
- » 31. Lambert's Photometrie. (Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae). (1760.) Deutsch herausg. v. E. Anding. Erstes Heft: Theil I und II. Mit 35 Fig. im Text. (135 S.) M 2.—.
- » 32. ——— Zweites Heft: Theil III, IV und V. Mit 32 Figuren im Text. (112 S.) M 1.60.
- » 33. ——— Drittes Heft: Theil VI und VII. — Anmerkungen. Mit 8 Figuren im Text. (172 S.) M 2.50.
- » 36. F. Neumann, Über ein allgemein. Princip der mathemat. Theorie inducirter elektr. Ströme. (1847.) Herausg. von C. Neumann. Mit 10 Fig. im Text. (96 S.) M 1.50.
- » 37. S. Carnot, Betrachtungen üb. d. bewegendende Kraft d. Feuers und die zur Entwicklung dieser Kraft geeigneten Maschinen. (1824.) Übersetzt und herausgegeben von W. Ostwald. Mit 5 Figuren im Text. (72 S.) M 1.20.
- » 40. A. L. Lavoisier u. P. S. de Laplace, Zwei Abhandlungen über die Wärme. (Aus den Jahren 1780 u. 1784.) Herausg. v. J. Rosenthal. Mit 13 Figuren im Text. (74 S.) M 1.20.
- » 44. Das Ausdehnungsgesetz der Gase. Abhandlungen von Gay-Lussac, Dalton, Dulong u. Petit, Rudberg, Magnus, Regnault. (1802-1842.) Herausg. von W. Ostwald. Mit 33 Textfiguren. (213 S.) M 3. —.
- » 52. Aloisius Galvani, Abhandlung üb. d. Kräfte der Electricität bei der Muskelbewegung. (1791.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Mit 21 Fig. auf 4 Taf. (76 S.) M 1.40.
- » 53. C. F. Gauss, Die Intensität der erdmagnetischen Kraft auf absolutes Maass zurückgeführt. In der Sitzung der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen am 15. December 1832 vorgelesen. Herausgegeben von E. Dorn. (62 S.) M 1.—.
- » 54. J. H. Lambert, Anmerkungen und Zusätze zur Entwerfung der Land- und Himmelscharten. (1772.) Herausgegeben von A. Wangerin. Mit 21 Textfiguren. (96 S.) M 1.60.
- » 55. Lagrange u. Gauss, Abhandlungen über Kartenprojection. (1779 u. 1822.) Herausgeg. v. A. Wangerin. Mit 2 Textfig. (102 S.) M 1.60.
- » 56. Ch. Blagden, Die Gesetze der Überkaltung und Gefrierpunkterniedrigung. 2 Abhandlungen. (1788.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. (49 S.) M —.80.
- » 57. Fahrenheit, Réaumur, Celsius, Abhandlungen über Thermometrie. (1724, 1730—1733, 1742.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Mit 17 Fig. im Text. (140 S.) M 2.40.

- Nr. 59. **Otto von Guericke's** neue »Magdeburgische« Versuche über den leeren Raum. (1672.) Aus dem Lateinischen übersetzt und mit Anmerkungen herausgegeben von Friedrich Dannemann. Mit 15 Textfiguren. (116 S.) *M* 2.—.
- » 61. **G. Green**, Ein Versuch, die mathematische Analysis auf die Theorien der Elektrizität und des Magnetismus anzuwenden. (Veröffentlicht 1823 in Nottingham.) Herausgegeben von A. v. Oettingen und A. Wangerin. (140 S.) *M* 1.80.
- » 63. **Hans Christian Oersted** und **Thomas Johann Seebeck**, Zur Entdeckung des Elektromagnetismus. (1820—1821.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Mit 30 Textfiguren. (83 S.) *M* 1.40.
- » 69. **James Clerk Maxwell**, Über Faraday's Kraftlinien. (1855 u. 1856.) Herausgegeben von L. Boltzmann. (130 S.) *M* 2.—.
- » 70. **Th. J. Seebeck**, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. (1822—1823.) Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Mit 33 Textfiguren. (120 S.) *M* 2.—.
- » 76. **F. E. Neumann**, Theorie der doppelten Strahlenbrechung, abgeleitet aus den Gleichungen der Mechanik. (1832.) Herausgegeben von A. Wangerin. (52 S.) *M* —.80.
- » 79. **H. Helmholtz**, 2 hydrodynamische Abhandlungen. I. Über Wirbelbewegungen. (1858.) — II. Über discontinuirliche Flüssigkeitsbewegungen. (1868.) Herausg. v. A. Wangerin. (80 S.) *M* 1.20.
- » 80. — Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden. (1859.) Herausgegeben von A. Wangerin. (132 S.) *M* 2.—.
- » 81. **Michael Faraday**, Experimental-Untersuchungen über Elektrizität. I. u. II. Reihe. (1832.) Mit 41 Figuren im Text. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (96 S.) *M* 1.50.
- » 86. — — III. bis V. Reihe. (1833.) Mit 15 Figuren im Text. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (104 S.) *M* 1.60.
- » 87. — — VI. bis VIII. Reihe. (1834.) Mit 48 Figuren im Text. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (180 S.) *M* 2.60.
- » 93. **Leonhard Euler**, Drei Abhandlungen üb. Kartenprojection. (1777.) Herausg. von A. Wangerin. Mit 9 Fig. im Text. (78 S.) *M* 1.20.
- » 96. **Sir Isaac Newton's** Optik oder Abhandlung über Spiegelungen, Brechungen, Beugungen und Farben des Lichts. (1704.) Übersetzt und herausgegeben von William Abendroth. I. Buch. Mit dem Bildniß von Sir Isaac Newton u. 46 Fig. im Text. (132 S.) *M* 2.40.
- » 97. — — II. u. III. Buch. Mit 12 Fig. im Text. (166 S.) *M* 2.40.
- » 99. **R. Clausius**, Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen. (1850.) Herausgegeben von Max Planck. Mit 4 Figuren im Text. (55 S.) *M* —.80.

Ueber die
BEWEGENDE KRAFT DER WÄRME

und

die Gesetze, welche sich daraus
für die Wärmelehre selbst ableiten lassen.

Von

R. CLAUDIUS.
(1850.)

Herausgegeben

von

Dr. Max Planck,
Professor der theoretischen Physik an der Universität Berlin.

Mit 4 Textfiguren.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1898.

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

Von

R. Clausius.

Seit man mit Hülfe der Dampfmaschinen die Wärme als bewegende Kraft benutzt, und dadurch praktisch 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*) und die Ideen dieses Autors sind später

*) *Réflexions 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

noch auf eine sehr geschickte Weise von *Clapeyron analytisch* dargestellt*). *Carnot* weist nach, dass jederzeit, wenn Arbeit durch Wärme geleistet wird, und nicht zugleich eine [369] bleibende Veränderung in dem Zustande des wirkenden 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 *Uebertragung* 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, 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

kenne es nur aus den Bearbeitungen von *Clapeyron* und *Thomson*, und aus der letzteren sind auch die weiter unten angeführten Stellen entnommen.

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

Thatsachen bekannt werden, welche dafür sprechen, dass die Wärme [370] 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 *Holtzmann* *) scheint es anfangs, als wolle der Verfasser den Gegenstand von diesem letzteren Gesichtspunkte 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 Constanten a auf dieselbe Weise wie es schon früher von *Mayer* geschehen ist**), und [371] erhält eine Zahl, die ganz dem von *Joule* auf verschiedene andere Weisen bestimmten Wärmeäquivalente entspricht. Bei der weitern Ausführung der Theorie aber, nämlich bei der Entwicklung der Gleichungen, durch welche die von ihm

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

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

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*). 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 blosser 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 [372] 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, 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

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

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 entgegenstehe, 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 [373] 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 sei. Diese Annahme ist aber nach dem vorigen Grundsatz nicht mehr zulässig.¹⁾ 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, er 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 [374] 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 nicht²⁾ 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 Ueberschuss der einen oder der anderen stattfinden, je nachdem 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 Grundsatz nach auch ein proportionaler Ueberschuss an verbrauchter oder erzeugter Wärme entsprechen, und das Gas kann also nicht ebenso viel Wärme nach Aussen abgegeben, 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 mit-

getheilt werden muss, nach jener Annahme von der Weise, in welcher die Veränderung geschieht, unabhängig sein; aus dem obigen Grundsatz aber ergibt sie sich als verschieden, je nachdem 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 [375] 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 müssen*). Die [376] *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, welche der äusseren Arbeit entspricht. Der andere Theil der *latenten* Wärme, sowie die ganze *freie* Wärme, sind von dem Wege der Veränderungen unabhängig.

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

*) 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. 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 spezifische Wärme hat als das Eis, und wahrscheinlich auch als der Dampf.³⁾

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 [377] 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 Gas* 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* Gesetz *) ausgedrückt wird, und sich durch folgende Gleichung darstellen lässt:

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

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 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 [378] betrachten kann, für

*) 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.

jedes Gas einen Grenzzustand 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.

Der Werth von $\frac{1}{a}$ 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 $\frac{1}{a}$. 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, 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 [379] anderen v und t betrachten, welche letzteren dann die unabhängigen Veränderlichen bleiben, die den Zustand des Gases bedingen. 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 unbekannte *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 überhaupt 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 nehme nun an, das Gas befinde sich in einer ausdehnbaren Hülle, mit der es aber keine Wärme austauschen könne. Lässt man es nun in dieser Hülle sich ausdehnen, so würde es dabei, wenn [380] 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

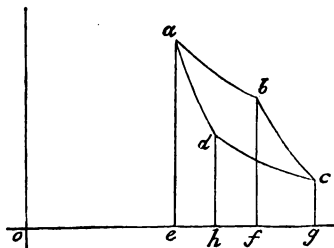


Fig. 1.

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 [381] 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 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

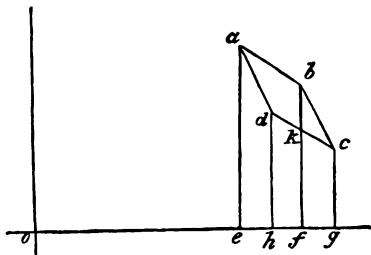


Fig. 2.

[382] das Product $ef \cdot bk$ ausdrücken, wenn k der Punkt ist, wo die Ordinate bf die untere Seite des Vierecks schneidet.⁴⁾ 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

einzelnen 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

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

erhalten, und dementsprechend 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 [383] 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*

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

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 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:

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

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 [384] für die Einheit der Arbeit bedeutet. 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. Sie zeigt, dass Q keine Function von v und t sein 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 differenzirt werden soll, die Ordnung, in der dieses geschieht, gleichgültig ist, die rechte Seite der Gleichung Null sein.⁵⁾

Man kann die Gleichung auch auf die Form einer vollständigen Differentialgleichung bringen, nämlich:

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

worin U eine willkürliche⁶⁾ Function von v und t ist. Diese 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.) eliminiert:

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

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 [385] 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* Wärme begreift, ausser von jenen Grenzzuständen 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 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 [386] 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 $ea bf$ 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 $= fbcg$.

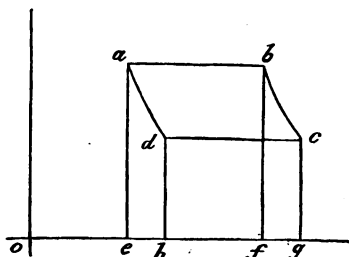


Fig. 3.

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 Volumenverringerung bleibt der Druck unveränderlich $= gc$, und die dabei verbrauchte äussere

Arbeit ist gleich dem Rechtecke $gcdh$. Während der letzten Volumenverringerung 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 $hdae$.

[387] 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 dieser Voraussetzung sei der Vorgang in neben-

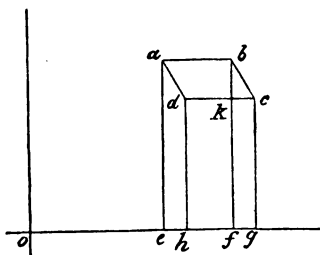


Fig. 4.

stehender 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

$$bk = \frac{dp}{dt} dt.$$

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

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

Um die Wärmemengen ausdrücken zu können, wollen [388] 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.

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

$$r dm$$

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

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

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 [389] 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,

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

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 [390] Annahme, dass die Quantität der Wärme *constant* sei, festhielte,

so würde man zufolge (7.) statt der Gleichung (III.) setzen müssen:

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

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 Quantums Dampf im Maximum der Dichte für alle Temperaturen gleich, und dass also

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

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 befinde, und dann in einem für Wärme undurchdringlichen Gefässe zusammenge-drückt werde oder sich ausdehne, so bleibe es im Maximum der Dichte. Nachdem aber *Regnault**) das *Watt'sche* Gesetz dahin berichtigt hat, dass man ziemlich angenähert setzen kann:

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

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 müsste, 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 [391] 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 Ausdrucks so gross ist, dass h sogar *negativ* wird. Man muss also schliessen, dass das obige Dampfquantum nicht bei der *Zusammendrückung* sondern vielmehr bei der *Ausdehnung* sich theil-

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

weise 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 gewöhnlichen 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 *), 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 [392] eher unbeachtet bleiben, als man, wenn man es bemerkte, glauben konnte, es sei schon aus dem Dampfkessel als Wasser mechanisch mit fortgerissen.

Die bisherigen Folgerungen sind nur aus dem oben aufgestellten Grundsatz 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 ausgesprochenen Beziehung zwischen Volumen, Druck und Temperatur, eine so grosse Regelmässigkeit, dass man

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

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 ausdehnt 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.

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 [393] kann die in (IIa.) vorkommende Function U kein v enthalten, und die Gleichung geht daher über in:

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

worin c nur eine Function von t sein kann, und es ist sogar wahrscheinlich, dass diese Grösse c , welche die specifische 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 machen. 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:

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

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:

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

Man sieht also, dass die Differenz der beiden specifischen Wärmen für jedes Gas eine constante Grösse AR ist. [394] Diese Grösse bietet aber auch für die verschiedenen Gase eine einfache Beziehung dar. Der vollständige Ausdruck für R ist

$$- \frac{p_0 v_0}{a + t_0}, \text{ wenn } p_0, v_0 \text{ und } t_0 \text{ irgend drei zusammengehörige}$$

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 spezifische 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 [395] *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 Versuche*) so nahe als richtig 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*

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

nach Versuchen von *Gay-Lussac* und *Welter* als richtig angenommen, und seinen Untersuchungen über die Spannkraft und Wärme der Gase zu Grunde gelegt hat*), 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 (II b.) $Q = \text{const.}$, so erhält man folgende Gleichung zwischen v und t :

$$(13.) \quad cd t + A \cdot R \frac{a+t}{v} dv = 0$$

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

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

[396] 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:

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

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

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**), was eben darauf beruht, dass auch er k als constant betrachtet hat.

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

**) *Traité de méc. II, p. 647.*

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 [397] entwickelten oder verschluckten Wärmemengen in arithmetischer Reihe, während die Volumina eine geometrische Reihe bilden.*

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

$$(19.) \quad Q - Q_0 = Ap_0 v_0 \log \frac{v}{v_0}.$$

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 bekannten 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 Füllen verschieden ist, die Wärmemengen diesem proportional sind.*

[500]

II. Folgerungen aus dem Carnot'schen Grundsatz 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 Grundsatz und muss daher, wenn wir diesen festhalten wollen, verworfen werden. Der erste Theil dagegen kann seinem Hauptinhalte nach fortbestehen. Denn wenn wir auch eines eigenthümlichen Aequivalentes [501] 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 statfinde, 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* empfing, und bei der Volumenverringering Wärme an den Körper *B* abgab, 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 [502] 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 eben so viel Wärme entzogen, als ihm früher mitgetheilt wurde, und dem Körper A eben so 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 [503] unter Verwendung derselben Arbeit den umgekehrten Process vornehme. 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.)

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.

[504] 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

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

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:

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

und wir können somit die Gleichung bilden:

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

oder:

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

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:

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

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

$$r dm$$

setzen können. Die dabei hervorgebrachte Arbeit war:

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

und wir erhalten also die Gleichung:

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

oder:

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

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 weitem Entwicklung, und nur durch diese Entwicklung ist die theilweise Abweichung seiner Resultate von den unsrigen entstanden.

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:⁸⁾

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

worin B nur noch eine willkürliche Function von t ist.

Erkennen wir dagegen auch die Nebenannahme als richtig an, so wird dadurch die Gleichung (IV.) zur näheren [506] Bestimmung von (IIa.) unnöthig, indem derselbe Zweck schon durch die Gleichung (9.), welche als unmittelbare Folge aus jener Annahme, in Verbindung mit dem ersten Grundsatz, 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 Terpentinöl 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 [507] 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, ergeben, sind nach vorheriger Reduction auf französische Maasse in der dritten Columnne angeführt.

I.

1. <i>t</i> in Cent.- Gr.	2. <i>C</i> nach <i>Clapeyron</i>	3. <i>C</i> nach <i>Thomson</i>
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 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.

[508] 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.

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, so müsste

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

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:

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

oder wenn man $t - 100 = \tau$, $a + 100 = \alpha$ und $\frac{r}{A \cdot R(a + 100)} = \beta$ 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 [509] 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 $\log \frac{p}{p_1}$ sozusagen 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 Spannkkräfte 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:

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

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 [510] Rechnung für eine Reihe von Temperaturen ausgeführt, indem ich für r und p die von *Regnault* gegebenen Zahlen angewandt habe*).

Was zunächst die *latente Wärme* betrifft, so lässt sich nach *Regnault***)) die Wärmemenge λ , welche eine Gewichts-

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

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

einheit Wasser bedarf, um sich von 0° bis t° zu erwärmen und dann bei dieser Temperatur zu verdampfen, mit ziemlicher Annäherung durch folgende Formel darstellen:

$$(23.) \quad \lambda = 606,5 + 0,305 t^2.$$

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 specifische Wärme des Wassers bezeichnet, hat *Regnault* in einer anderen Arbeit*) 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:

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

[511] Was ferner den Druck betrifft, so hat *Regnault****), 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 be-

*) A. a. O. *Mém. X.*

**) *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.

***) A. a. O. *Mém. VIII.*

deuten, 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 Mémoire enthaltenen *vollständigeren* Tabellen aus Formeln berechnet sind, deren Wahl und Bestimmung erst auf diesen Werthen beruht.

II.

t in Cent.-Gr. des Luftther- mometers	p in Millimeter	t in Cent.-Gr. des Luftther- mometers	p in Millimeter, nach der Curve der Zahlen	nach der Curve der Logarith- men*)
-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	14308,0	14325,0
90	525,45	220	17390,0	17390,0
100	760,00	230	20915,0	20927,0

Um nun mit diesen Daten die beabsichtigte Rechnung auszuführen, habe ich zuerst nach der vorstehenden Tabelle [512] die Werthe von $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ für die Temperaturen -15° , -5° , 5° , 15° etc. bestimmt, und zwar auf folgende Weise.

*) 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.

Da die Grösse $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ mit wachsender Temperatur nur langsam abnimmt, habe ich die Abnahme in jedem Intervall von 10 Graden, als 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.

[513]

III.

1. t in Cent.-Gr. des Luftther- mometers	$Ap(s - \sigma) \frac{a}{a + t}$		4. Differenzen	
	2. nach den Beobach- tungswerthen	3. nach der Gleich- ung (27.)		
—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 90° 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 [514] 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. — Ueber 100° hinaus nehmen die Werthe 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:

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

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

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

[515] Nach dieser Gleichung sind die in der dritten Columnne 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 $\frac{1}{a} = 0,003\,665$ 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

[516] 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 0,003 665, während man doch weiss, dass unter den Gasen, bei denen, 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 $129\frac{1}{4}^{\circ}$ 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 *Regnault**) ist der Ausdehnungscoefficient der Kohlensäure bei constantem Drucke, wenn dieser 760^{mm} beträgt, 0,003 710, und wenn er 2520^{mm} beträgt, 0,003 846. Für einen Druck von 1500^{mm} (dem Mittel zwischen 1^m und 2^m), erhält man daraus, wenn man [517] die Zunahme des Ausdehnungscoefficienten als proportional der Druckzunahme betrachtet, den Werth 0,003 767. 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

*) *Mém. de l'Acad. T. XXI, Mém. I.*

$1 + 0,003\,767 \times 21,5 = 1,08099$ anwachsen. — Ferner ist aus anderen Versuchen von *Regnault**) 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 $p v$ 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 $\frac{p v}{p v_0}$ sehr nahe von 1 zu $1,08099 \times 0,99131 = 1,071\,596$ anwachsen, und daraus erhält man als mittleren Werth des Differentialquotienten $\frac{d}{dt} \left(\frac{p v}{p v_0} \right)$:

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

Man sieht also, dass man für den Fall, auf den es hier ankommt, schon bei der Kohlensäure einen Werth erhält, der kleiner als 0,003 665 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 wird, so würde man gewiss einen Werth erhalten, der *grösser* und vielleicht *beträchtlich* grösser wäre, als 0,003 665. —

Aus der Gleichung (26.) ergeben sich leicht die *relativen* Volumina einer Gewichtseinheit Dampf im Maximum [518] 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 bis jetzt der Fall ist.

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 ab-

*) A. a. O. *Mém. VI.*

soluten 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 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 [519] Maximum der Dichte beobachtet wurde, meistens grössere Zahlen gegeben, und *Regnault* hat sich davon überzeugt*), 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,

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

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 waren*), 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 d für höhere Temperaturen mittelst der folgenden aus (26.) abgeleiteten Gleichung

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

[520] 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.

t	0°	50°	100°	150°	200°
d	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 $\mathcal{A}p(s - \sigma) \frac{a}{a + t}$ sich mit abnehmender Temperatur einem Grenzwerte nähern, der bei den niedrigsten Temperaturen der Tabelle noch nicht erreicht ist, und für diesen Grenzwert darf man eigentlich erst die Gültigkeit des M. und G. Gesetzes zugestehen, und

*) A. a. O. S. 158 ff.

das specifische Gewicht zu 0,622 annehmen. Es fragt sich nun, welches dieser Grenzwert 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 doch 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 Grenzwert 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 [521] den Schluss ziehen, dass diese Zahlen eher noch etwas zu klein als zu gross sind.

Wenn man die Gleichung (Va.) mit der aus dem ersten Grundsatz abgeleiteten (III.) in Verbindung setzt, so lässt sich daraus $A(s - \sigma)$ eliminiren, und es kommt:

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

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 (23b.) und (24.) angeführten Ausdrücke, und für a die Zahl 273, so erhält man:

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

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 unter einander 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.

Es muss nun noch versucht werden, den numerischen Werth der Constanten A oder, was gebräuchlicher ist, des Bruches $\frac{1}{A}$, also des *Arbeitsäquivalentes für die Einheit der Wärme* 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:

$$[522] \quad c' = c + AR,$$

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 einen Quadratmeter 10 333 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 wenig Zutrauen. *Holtzmann* giebt als die Grenzen, zwischen denen er zweifelhaft ist, 343 und 429 an.

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:

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

Nimmt man nun mit *Gay-Lussac* das specifische Gewicht [523] des Wasserdampfes zu 0,6235 an, so erhält man *s* = 1,699 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 nämlich 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 *Arbeitsäquivalent für die Wärmeeinheit 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 Magnetoelectricität erzeugten Wärme:

$$\frac{1}{A} = 460 *),$$

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

$$\frac{1}{A} = 438 **),$$

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

$$\frac{1}{A} = 425 ***).$$

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 Grundsatz angenommen hat.

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

**) A. a. O. XXVI. p. 381.

**) A. a. O. XXXV. p. 534.

Anmerkungen.

Die Abhandlung von *R. Clausius*: »Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen« erschien im Jahre 1850 im 79. Bande von Poggendorff's Annalen, p. 368—397, und p. 500—524, und wurde unverändert in die Gesammelten Abhandlungen aufgenommen. Wir bringen sie hier mit Genehmigung der Verlagsbuchhandlung Fr. Vieweg & Sohn in Braunschweig. Für die Thermodynamik ist sie dadurch von klassischer Bedeutung geworden, dass in ihr zum ersten Male das *Mayer-Joule'sche* Princip der Aequivalenz von Wärme und Arbeit (der erste Hauptsatz der Wärmetheorie) mit dem *Carnot'schen* Princip des Wärmeüberganges von höherer zu tieferer Temperatur (dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie) in logischen Zusammenhang gebracht erscheint. Mag auch die Form der Darstellung heute an einigen Stellen noch verbesserungsbedürftig erscheinen, — der Inhalt der in dieser Abhandlung vorgebrachten Sätze besteht auch gegenwärtig vollkommen unverändert zu Rechte. Denn die Fortschritte, welche die Entwicklung der Thermodynamik seit *Clausius* aufzuweisen hat, beruhen im Wesentlichen nur darauf, dass die Anwendung der von ihm aufgefundenen Sätze eine ausserordentliche Erweiterung, namentlich auf chemische und auf elektrische Vorgänge, erfahren hat.

1) Zu S. 8. Dieser von *Clausius* aufgestellte Satz, dass die »Gesamtwärme« eines Körpers, weiter unten mit Q bezeichnet, nicht allein durch den augenblicklichen Zustand des Körpers bestimmt ist, wurde Anfangs mehrfach missverstanden, indem andere Physiker unter der in einem Körper enthaltenen Wärme dasjenige verstanden, was man jetzt nach *W. Thomson* die innere Energie des Körpers nennt, und was *Clausius* weiter unten mit U bezeichnet, wieder andere dasjenige, was *Clausius* später freie Wärme nannte und mit H bezeichnete.

Man vgl. z. B. das Referat von *H. Helmholtz* in den »Fortschritten der Physik in den Jahren 1850 und 1851«, Berlin, 1855, p. 567 f. Die *Clausius'schen* Ausführungen sind aber vollkommen deutlich und einwandsfrei, wenn man bei ihm unter »Gesamtwärme« die algebraische Summe der von dem Körper durch Leitung und Strahlung aus der Umgebung aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen versteht.

2) *Zu S. 8.* Das »nicht« fehlt im Original.

3) *Zu S. 10.* Diese Art der Beweisführung eines der grundlegenden Sätze der Wärmetheorie liesse sich wohl noch etwas verbessern, etwa in folgender Weise. Würde man annehmen, dass die innere Arbeit nicht allein von dem schliesslichen Endzustande des Dampfes, sondern auch von der Art der Verdampfung abhängig sei, so wäre, wenn man das Wasser auf einem Wege verdampfen, auf einem andern Wege sich wieder condensiren liesse, die gesammte aufgewendete innere Arbeit von Null verschieden, also wäre nach dem Satz der Aequivalenz von Wärme und Arbeit auch die algebraische Summe der gewonnenen äusseren Arbeit und der gewonnenen Wärme von Null verschieden, und man könnte durch beliebig fortgesetzte Wiederholung dieses Processes den Werth jener Summe bis ins Unendliche steigern, während im Wasser gar keine Veränderung zurückbliebe.

4) *Zu S. 15.* Der Flächeninhalt des Parallelogramms $abcd$ bleibt nämlich ungeändert, wenn man die Strecke cd in ihrer eigenen Richtung so weit verschiebt, dass c mit k zusammenfällt. Dann wird ad parallel bk , und bk stellt die Grundlinie, ef die Höhe des Parallelogramms vor.

5) *Zu S. 17.* Wenn auch durch die beigelegte Erläuterung der Sinn der Gleichung (II) unzweifelhaft festgestellt wird, so ist doch nicht zu leugnen, dass die gewählte Bezeichnung leicht zu Missverständnissen Anlass geben kann, da man nach der in der Differentialrechnung üblichen Ausdrucksweise mit Rücksicht auf die gegenseitige Unabhängigkeit der Variablen t und v auf der rechten Seite der Gleichung den Werth Null erwartet. Daher ist es nöthig, bei weiteren Rechnungen die eigenthümliche Bedeutung der Ausdrücke $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$ und $\left(\frac{dQ}{dv}\right)$ stets besonders im Auge zu behalten.

6) *Zu S. 18.* Statt »willkürliche« Function heisst es hier wohl besser: »unbekannte« Function.

7) Zu S. 32. Dieser erste unter den für den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie aufgestellten Beweisen basirt schon im Wesentlichen auf demselben Grundsatz, den *Clausius* später weiter ausgearbeitet hat, nämlich darauf, dass »die Wärme nicht ohne Compensation aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann«, oder, wie man es jetzt ausdrücken kann, dass der directe Temperatúrausgleich zweier Körper irreversibel ist, — ein Satz, der in der ersten Zeit noch mannigfache Anfechtung erfahren hat, und der daher keineswegs als selbstverständlich betrachtet werden darf. So viele andere Beweise seitdem von anderen Autoren (*W. Thomson*, *Maxwell*, u. s. w.) beigebracht worden sind, — sie alle beruhen, insofern sie überhaupt bündig erscheinen, im Grunde auf dem nämlichen Gedankengang, nämlich auf der deductio ad absurdum, indem zuerst ein gewisser Naturvorgang als unmöglich angenommen und dann gezeigt wird, dass jede Abweichung vom zweiten Hauptsatz mit Nothwendigkeit auf die Realisirung jenes Vorgangs führen müsste.

8) Zu S. 34. Aus (IIa.) und (IV.) folgt nämlich:

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

also durch Integration nach v :

$$U = R(C - A(a+t)) \log v + B_1$$

wobei B_1 eine unbestimmte Function von t ist. Daraus erhält man dann für das vollständige Differential von U :

$$\begin{aligned} dU &= \frac{dU}{dv} dv + \frac{dU}{dt} dt \\ &= \frac{R}{v} (C - A(a+t)) dv + \left(B + R \left(\frac{dC}{dt} - A \right) \log v \right) dt, \end{aligned}$$

indem $\frac{dB_1}{dt} = B$ gesetzt ist.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

ENGINEERING LIBRARY

QC 311 .C63

C.1

Ueber die bewegende kraft der

Stanford University Libraries



3 6105 030 410 570

DATE DUE

TIMOSHENKO COLLECTION
IN HOUSE USE ONLY

STANFORD UNIVERSITY LIBRARIES
STANFORD, CALIFORNIA 94305-6004

