

I. *Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen; von R. Clausius.*

---

1. Schon bevor ich meine erste, im Jahre 1850 veröffentlichte Abhandlung über die Wärme schrieb, in welcher vorausgesetzt ist, daß die Wärme eine Bewegung sey, hatte ich mir über die Art dieser Bewegung eine bestimmte Vorstellung gebildet, welche ich auch schon zu verschiedenen Untersuchungen und Rechnungen angewandt hatte. Ich habe diese Vorstellung in meinen bisherigen Abhandlungen absichtlich unerwähnt gelassen, weil es mein Wunsch war, die Schlüsse, welche sich aus gewissen allgemeinen Principien ableiten lassen, von denjenigen, welche eine bestimmte Art der Bewegung voraussetzen, zu trennen, und weil ich hoffte, meine Ansicht über die letztere und die daraus hervorgehenden speciellen Folgerungen später in einer besonderen Abhandlung zusammenfassen zu können. Die Ausführung dieses Planes hat sich aber länger verzögert, als ich anfangs glaubte, indem ich, theils wegen der Schwierigkeit des Gegenstandes, theils wegen anderer Arbeiten, der Entwicklung noch nicht den Grad von Vollständigkeit geben konnte, welcher mir für die Publication nothwendig zu seyn schien.

In neuerer Zeit ist nun von Krönig eine Abhandlung unter dem Titel »Grundzüge einer Theorie der Gase«<sup>1)</sup> veröffentlicht, in welcher ich einen Theil meiner eigenen Ansichten wiedergefunden habe. Ich bin weit davon entfernt, Krönig gegenüber, welcher auf diese Ansichten

1) Zuerst als besondere Schrift gedruckt in Berlin bei A. VV. Hayn, und dann in diesen Annalen Bd. 99, S. 315.

eben so selbstständig wie ich gekommen ist, und sie vor mir veröffentlicht hat, irgend ein Prioritätsrecht zu beanspruchen. Da indessen der Gegenstand durch diese Abhandlung einmal angeregt ist, so glaube ich nun auch den Theil meiner Ansichten, welchen ich in ihr noch nicht gefunden habe, veröffentlichen zu müssen. Ich beschränke mich dabei aber für jetzt auf die kurze Anführung einiger Hauptpunkte, indem ich mir eine vollständigere Auseinandersetzung für später vorbehalte <sup>1)</sup>).

2. Krönig nimmt an, daß die Gasmolecüle nicht um bestimmte Gleichgewichtslagen oscilliren, sondern sich in gerader Linie mit constanter Geschwindigkeit fortbewegen, bis sie gegen andere Gasmolecule oder gegen eine für sie undurchdringliche Wand stoßen. Diese Ansicht theile ich vollkommen, und glaube ebenfalls, daß durch diese Bewegung die Expansivkraft des Gases entsteht. Dagegen halte ich diese Bewegung nicht für die einzig vorhandene.

Zunächst liegt es nahe, neben der fortschreitenden Bewegung auch eine rotirende Bewegung der Molecüle anzunehmen, da bei jedem Stosse zweier Körper gegen einander, wenn er nicht zufällig central und gerade ist, außer der fortschreitenden Bewegung auch eine rotirende entsteht.

Ferner glaube ich, daß innerhalb der einzelnen in fortschreitender Bewegung begriffenen Massen auch eine Vibration stattfindet. Solche Vibrationen sind in verschiedener Weise denkbar. Selbst wenn man sich auf die Betrachtung

1) Ich darf hier nicht unerwähnt lassen, daß ich schon vor längerer Zeit in einer Unterhaltung mit Hrn. William Siemens aus London, als dieser in Berlin zum Besuche war, erfahren habe, daß auch Hr. Joule in den Abhandlungen der *Lit. and Phil. Soc. of Manchester* ähnliche Ideen ausgesprochen hat. Es war dieses ein Grund mehr für mich mit Publication meiner Ansichten, da sie doch nicht mehr vollständig neu waren, weniger zu eilen, als ich sonst vielleicht gethan hätte. Die betreffende Abhandlung von Joule habe ich mir bis jetzt nicht verschaffen können, und weiß daher nicht, wie weit er die Sache verfolgt hat, und ob seine Ansichten mit den meinigen in allen Punkten übereinstimmen. Es wäre zu wünschen, daß Hr. Joule seine Abhandlung auch in einer mehr verbreiteten Zeitschrift bekannt machte.

der Massenatome allein beschränkt, und diese als absolut starr ansieht, so bleibt es doch noch möglich, daß ein Molecül, welches aus mehreren Atomen besteht, nicht ebenfalls eine absolut starre Masse bildet, sondern daß in ihm die einzelnen Atome innerhalb gewisser Gränzen beweglich sind, und daher gegen einander schwingen können.

Zugleich will ich noch bemerken, daß dadurch, daß man den Massenatomen selbst eine Bewegung zuschreibt, nicht ausgeschlossen ist, daß jedes Massenatom noch mit einer Quantität eines feineren Stoffes begabt, und dieser, ohne sich von dem Atom zu trennen, doch in seiner Nähe beweglich seyn könne.

Durch eine am Schlusse dieser Abhandlung mitgetheilte mathematische Betrachtung läßt sich nachweisen, daß die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung zu gering ist, um allein die ganze in dem Gase vorhandene Wärme darzustellen, so daß man schon dadurch, ohne auf die sonstigen Wahrscheinlichkeitsgründe einzugehen, genöthigt ist, noch eine oder mehrere andere Bewegungen anzunehmen. Der Ueberschuß der gesammten lebendigen Kraft über diejenige der fortschreitenden Bewegung allein ist nach dieser Rechnung besonders bedeutend bei den Gasen von complicirter chemischer Zusammensetzung, bei denen eine große Anzahl von Atomen zu einem Molecül gehört.

3. Die fortschreitende Bewegung der ganzen Molecüle und die verschiedenen Bewegungen, welche die einzelnen Bestandtheile der Molecüle noch außerdem haben, und welche ich kurz die *Bewegungen der Bestandtheile* nennen will, werden bei einem bestimmten Gase immer in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen.

Denkt man sich eine Anzahl von Molecülen, deren Bestandtheile in lebhafter Bewegung sind, die aber keine fortschreitende Bewegung haben, so wird diese von selbst entstehen, indem zwei sich berührende Molecüle durch die Bewegung der Bestandtheile von einander gestossen werden, wobei natürlich die Bewegung der Bestandtheile einen entsprechenden Verlust an lebendiger Kraft erleiden muß.

Umgekehrt, wenn eine Anzahl in fortschreitender Bewegung begriffener Molecüle in ihren Bestandtheilen keine Bewegung hätte, so würde diese bald durch die Stöße der Molecüle gegeneinander und gegen die festen Wände erzeugt werden. Erst wenn alle Bewegungen, welche überhaupt entstehen können, ein gewisses von der Beschaffenheit der Molecüle abhängiges Verhältniß zu einander haben, werden sie sich gegenseitig nicht weiter vermehren oder vermindern.

Wenn zwei Molecüle, deren Bestandtheile in Bewegung sind, gegen einander stoßen, so werden sie nicht nach den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen, wie zwei elastische Kugeln, von einander abprallen, sondern die Geschwindigkeiten und Richtungen, in welchen sie aus einander fliegen, werden außer von der Bewegung, welche die ganzen Molecüle vor dem Stosse hatten, noch von der augenblicklich stattfindenden Bewegung derjenigen Bestandtheile, welche sich beim Stosse am nächsten kommen, abhängen. Wenn aber die verschiedenen Bewegungen sich einmal so ausgeglichen haben, daß die fortschreitende Bewegung durch die Bewegungen der Bestandtheile durchschnittlich nicht vermehrt oder vermindert wird, so kann man bei der Untersuchung der Gesamtwirkung einer großen Anzahl von Molecülen die bei den einzelnen Stößen vorkommenden Unregelmäßigkeiten vernachlässigen, und annehmen, daß die Molecüle in Bezug auf die fortschreitende Bewegung den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen folgen.

4. Die Erklärung der Expansivkraft des Gases und ihrer Abhängigkeit von Volumen und Temperatur, wie sie Krönig gegeben hat, erleidet durch das Hinzukommen der anderen Bewegungen keine wesentliche Aenderung. Der Druck des Gases gegen eine feste Wand hat seinen Grund darin, daß die Molecüle fortwährend in großer Zahl gegen die Wand fliegen und von ihr abprallen. Die Kraft, welche dadurch entstehen muß, ist erstens bei gleicher Bewegungsgeschwindigkeit dem Volumen der gegebenen Gasmenge umgekehrt proportional, und zweitens bei gleichem

Volumen der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung proportional, ohne daß die anderen Bewegungen dabei unmittelbar in Betracht kommen.

Andrerseits weiß man nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze, daß der Druck eines vollkommenen Gases bei constantem Volumen in gleichem Verhältnisse mit der von  $-273^{\circ}$  C. an gerechneter Temperatur, welche wir die absolute Temperatur nennen, wächst, und es folgt also aus dem eben gesagten, daß die absolute Temperatur der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle proportional ist. Da nun ferner, wie oben erwähnt, bei einem bestimmten Gase die verschiedenen Bewegungen in einem constanten Verhältniß zu einander stehen, so bildet die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung einen aliquoten Theil der ganzen lebendigen Kraft, und die absolute Temperatur ist also auch der ganzen im Gase vorhandenen lebendigen Kraft proportional.

Diese Betrachtungen, nebst einigen anderen damit zusammenhängenden, welche weiter unten folgen, waren es, welche mich veranlaßten, in meiner Abhandlung »über die bewegende Kraft der Wärme« die mit den damals bekannten Versuchen im Widerspruche stehende Ansicht auszusprechen<sup>1)</sup>, daß die specifische Wärme der Gase unveränderlich sey. Die Wärmemenge, welche man einem Gase bei constantem Volumen mittheilen muß, um seine Temperatur zu erhöhen, ist, da in diesem Falle keine Arbeit gethan wird, wozu Wärme verbraucht werden könnte, als die Zunahme der im Gase vorhandenen lebendigen Kraft zu betrachten. Die specifische Wärme *bei constantem Volumen* ist daher bei einem vollkommenen Gase die Größe, welche Rankine die *wahre specifische Wärme* nennt. Wenn nun gesagt wird, die wahre specifische Wärme der Gase ist unveränderlich, so heißt das weiter nichts, als: *die ganze im Gase vorhandene lebendige Kraft steht zu der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung, welche uns als Maafß der Temperatur dient, in einem unveränderlichen*

1) Diese Annalen Bd. 79, S. 393.

*Verhältnisse.* Was die specifische Wärme bei constantem Drucke anbetrifft, so habe ich in der vorher erwähnten Abhandlung mit Hülfe einer aus denselben Betrachtungen hervorgegangenen Annahme nachgewiesen, daß sie von der wahren specifischen Wärme nur um eine constante GröÙe verschieden ist.

5. Das bisher Gesagte gilt nur von den permanenten Gasen, und auch von diesen nur angenähert. Der Grund der vorkommenden kleinen Abweichungen läßt sich, wenigstens im Allgemeinen, ohne Schwierigkeit einsehen.

Damit das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz und die mit ihm in Verbindung stehenden Gesetze streng gültig seyn, muß das Gas in Bezug auf seinen Molecularzustand folgenden Bedingungen genügen.

1) Der Raum, welchen die Molecüle des Gases wirklich ausfüllen, muß gegen den ganzen Raum, welchen das Gas einnimmt, verschwindend klein seyn.

2) Die Zeit eines Stosses, d. h. die Zeit, welche ein Molecül, indem es gegen ein anderes Molecül oder eine feste Wand stößt, bedarf, um seine Bewegung in der Weise zu ändern, wie es durch den Stoß geschieht, muß gegen die Zeit, welche zwischen zwei Stößen vergeht, verschwindend klein seyn.

3) Der Einfluß der Molecularkräfte muß verschwindend klein seyn. Hierin liegt zweierlei. Zunächst wird gefordert, daß die Kraft, mit welcher die sämtlichen Molecüle sich in ihren mittleren Entfernungen noch gegenseitig anziehen, gegen die aus der Bewegung entstehende Expansivkraft verschwindet. Nun befinden sich aber die Molecüle nicht immer in ihren mittleren Entfernungen von einander, sondern bei der Bewegung kommt oft ein Molecül in unmittelbare Nähe eines anderen oder einer ebenfalls aus wirksamen Molecülen bestehenden festen Wand, und in solchen Momenten treten natürlich die Molecularkräfte in Thätigkeit. Die zweite Forderung besteht daher darin, daß die Theile des von einem Molecüle beschriebenen Weges, auf welchen diese Kräfte von Einfluß sind, indem

sie die Bewegung des Molecüls in Richtung oder Geschwindigkeit merklich ändern, gegen die Theile des Weges, auf welchen die Kräfte als unwirksam betrachtet werden können, verschwinden.

Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so treten nach verschiedenen Richtungen hin Abweichungen von den einfachen Gesetzen der Gase ein, welche um so bedeutender werden, je weniger der Molecularzustand des Gases diesen Bedingungen entspricht.

Als ich die berühmten Untersuchungen von Regnault über die Abweichungen der Gase von dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze kennen lernte, versuchte ich mit Hülfe der eben angedeuteten Principien aus der Art der Abweichungen, welche Regnault bei den einzelnen Gasen gefunden hat, einige Schlüsse über den Molecularzustand derselben zu ziehen. Die Auseinandersetzung dieses Verfahrens würde aber zu weitläufig werden, und die Resultate sind auch wegen mancher Schwierigkeiten, auf die man bei der wirklichen Ausführung der Rechnung stößt, zu unzuverlässig, um hier darauf einzugehen.

Ich werde daher auch im Folgenden, wie bisher, wenn von einem Gase die Rede ist, immer ein solches darunter verstehen, welches die vorigen Bedingungen *vollkommen* erfüllt, und welches Regnault, da alle wirklich vorhandenen Gase nur eine Annäherung an diese Zustände zeigen, ein *ideelles* Gas nennt.

6. Nach diesen Betrachtungen über den *gasförmigen* Zustand bietet sich von selbst die Frage dar, wie sich der *feste* und *flüssige* Zustand vom gasförmigen unterscheiden. Obwohl eine in allen Einzelheiten genügende Definition dieser Zustände eine viel vollständigere Kenntniss des Zustandes der einzelnen Molecüle erfordern würde, als wir bis jetzt besitzen, so glaube ich doch, dafs sich einige Hauptunterschiede mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit angeben lassen.

Eine Bewegung der Molecüle findet in allen drei Zuständen statt.

Im *festen* Zustande ist die Bewegung der Art, daß sich die Molecüle um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, ohne diese, so lange nicht fremde Kräfte auf sie einwirken, ganz zu verlassen. Die Bewegung läßt sich also bei festen Körpern als eine *vibrirende* bezeichnen. Indefs kann sie doch noch von sehr complicirter Art seyn. Erstens können die Bestandtheile eines Molecüls unter sich, und zweitens die ganzen Molecüle als solche *vibrieren*, und die letzteren *Vibrationen* können wieder in Hin- und Herbewegungen des Schwerpunktes und in Drehungsschwingungen um den Schwerpunkt bestehen. In solchen Fällen, wo äußere Kräfte auf den Körper wirken, z. B. bei Erschütterungen, können die Molecüle auch bleibend in andere Lagen kommen.

Im *flüssigen* Zustande haben die Molecüle keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Sie können sich um ihren Schwerpunkt ganz herumdrehen, und auch der Schwerpunkt kann sich ganz aus seiner Lage fortbewegen. Die auseinander treibende Wirkung der Bewegung ist aber im Verhältniß zu der gegenseitigen Anziehung der Molecüle nicht stark genug, um die Molecüle ganz von einander zu trennen. Es haftet zwar nicht mehr ein Molecül an bestimmten Nachbarmolecülen, aber es verläßt diese doch nicht von selbst, sondern nur unter Mitwirkung der Kräfte, welche es von anderen Molecülen erleidet, zu denen es dann in dieselbe Lage kommt, wie zu seinen bisherigen Nachbarmolecülen. Es findet also in der Flüssigkeit eine schwingende, wälzende und fortschreitende Bewegung der Molecüle statt, aber so, daß die Molecüle dadurch nicht auseinander getrieben werden, sondern sich auch ohne äußeren Druck innerhalb eines gewissen Volumens halten.

Im *gasförmigen* Zustande endlich sind die Molecüle durch die Bewegung ganz aus den Sphären ihrer gegenseitigen Anziehung herausgekommen, und fliegen nun nach den gewöhnlichen Bewegungsgesetzen geradlinig fort. Wenn



zwei solcher Molecüle in ihrer Bewegung zusammenstoßen, so fliegen sie im Allgemeinen mit derselben Heftigkeit wieder auseinander, mit der sie zusammengefliegen sind, was um so leichter geschehen kann, als ein Molecül von einem einzelnen anderen Molecüle mit viel geringerer Kraft angezogen wird, als von der ganzen Menge von Molecülen, welche es im flüssigen oder festen Zustand in seiner Nähe hat.

7. Von besonderem Interesse schien mir nun der Vorgang der *Verdampfung* zu seyn, und ich habe mir in folgender Weise von demselben Rechenschaft zu geben gesucht.

Es ist im Vorigen gesagt, dafs in Flüssigkeiten ein Molecül bei seiner Bewegung in der Anziehungssphäre seiner Nachbarmolecüle bleibt, oder diese nur verläßt, um dafür zu anderen Nachbarmolecülen in eine entsprechende Lage zu kommen. Dieses gilt aber nur von dem Mittelwerthe der Bewegungen, und es ist, da die Bewegungen ganz unregelmäfsig sind, anzunehmen, dafs die Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle von dem Mittelwerthe nach beiden Seiten innerhalb weiter Gränzen abweichen.

Betrachten wir nun zunächst die Oberfläche einer Flüssigkeit, so nehme ich an, dafs in der Mannichfaltigkeit der Bewegungen hin und wieder der Fall eintritt, dafs ein Molecül durch ein günstiges Zusammentreffen der fortschreitenden, schwingenden und drehenden Bewegung mit solcher Heftigkeit von seinen Nachbarmolecülen fortgeschleudert wird, dafs es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben diese Geschwindigkeit ganz verloren hat, schon aus ihrer Wirkungssphäre heraus ist, und dann in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raume weiter fliegt.

Denken wir uns diesen Raum begränzt und anfänglich leer, so wird er sich mit den fortgeschleuderten Molecülen allwählich mehr und mehr füllen. Diese Molecüle verhalten sich nun in dem Raume ganz wie ein Gas, und stoßen daher in ihrer Bewegung gegen die Wände. Eine dieser Wände wird aber von der Flüssigkeit selbst gebil-

det, und diese wird, wenn ein Molecül gegen sie stößt, dasselbe im Allgemeinen nicht wieder zurücktreiben, sondern durch die Anziehung, welche die übrigen Molecüle bei der Annäherung sogleich wieder ausüben, festhalten und in sich aufnehmen. Der Gleichgewichtszustand wird also eintreten, wenn so viel Molecüle in dem oberen Raume verbreitet sind, daß durchschnittlich während einer Zeiteinheit eben so viele Molecüle gegen die Flüssigkeitsoberfläche stoßen, und von dieser festgehalten werden, als andere Molecüle von ihr ausgesandt werden. Der eintretende Gleichgewichtszustand ist demnach nicht ein Ruhezustand, in welchem die Verdampfung aufgehört hat, sondern ein Zustand, in welchem fortwährend Verdampfung und Niederschlag stattfinden, die beide gleich stark sind, und sich daher compensiren.

Die Dichtigkeit des Dampfes, welche zu dieser Compensation nöthig ist, hängt davon ab, wie viel Molecüle während der Zeiteinheit von der Flüssigkeitsoberfläche ausgesandt werden, und diese Anzahl wiederum ist offenbar von der Lebhaftigkeit der Bewegung innerhalb der Flüssigkeit, d. h. von ihrer Temperatur abhängig. Aus diesen Betrachtungen das Gesetz abzuleiten, nach welchem der Dampfdruck mit der Temperatur wachsen muß, ist mir bis jetzt nicht gelungen.

Was vorher von dem Verhalten der Flüssigkeitsoberfläche gegen den darüber befindlichen Dampf gesagt ist, gilt in ähnlicher Weise auch von den übrigen Wänden, welche den mit Dampf gefüllten Raum umgränzen. Es schlägt sich zuerst etwas Dampf an ihnen nieder, dieser ist dann selbst wieder der Verdampfung unterworfen, und es muß auch hier zuletzt der Zustand eintreten, in welchem Verdampfung und Niederschlag einander gleich sind. Die Menge des auf der Oberfläche condensirten Dampfes, welche dazu nöthig ist, hängt ab von der Dichtigkeit des Dampfes in dem umschlossenen Raume, von der Temperatur des Dampfes und der Wand, und von der Kraft, mit welcher die Dampf-molecüle von der Wand angezogen werden. Das Maxi-

mun, welches in dieser Beziehung eintreten kann, besteht darin, daß die Wand ganz von der niedergeschlagenen Flüssigkeit benetzt wird, und nachdem dieses geschehen ist, verhält sich die Wand gerade so, wie eine Oberfläche der gleichen Flüssigkeit.

8. Hieraus erklärt sich nun sogleich, weshalb eine andere über der Flüssigkeit befindliche Gasart die Verdampfung der Flüssigkeit nicht verhindern kann.

Der Druck des Gases auf die Flüssigkeit besteht nur darin, daß bald hier bald dort einzelne Gasmoleküle gegen die Flüssigkeitsoberfläche stoßen. Uebrigens aber ist der Raum über der Flüssigkeit, da die Gasmoleküle selbst nur einen sehr kleinen Theil desselben wirklich ausfüllen, als leer und für die Moleküle der Flüssigkeit frei durchdringlich zu betrachten. Im Allgemeinen werden diese erst in verhältnißmäßig weiten Entfernungen von der Oberfläche gegen Gasmoleküle stoßen, und sich dann zu ihnen verhalten, wie die Moleküle irgend eines anderen beigemischten Gases. Man muß also schließen, daß die Flüssigkeit auch in den mit Gas erfüllten Raum ihre Moleküle aussendet, und daß die Menge des dadurch dem Gase beigemischten Dampfes auch in diesem Falle so lange wächst, bis durchschnittlich eben so viele Dampfmoecüle gegen die Oberfläche stoßen und von ihr aufgenommen werden, als sie selbst aussendet, und die dazu für die Raumeinheit erforderliche Anzahl von Dampfmoecülen ist dieselbe, mag der Raum außerdem noch ein Gas enthalten oder nicht.

Einen anderen Einfluß übt aber der Druck des Gases auf das Innere der Flüssigkeit aus. Auch hier, oder an den Stellen, wo die Flüssigkeitsmasse von einer Gefäßwand begrenzt wird, kann es vorkommen, daß die Moleküle sich mit solcher Kraft von einander werfen, daß für den Augenblick der Zusammenhang der Masse gelöst wird. Der dadurch entstehende kleine leere Raum ist aber von allen Seiten von Massen umgeben, welche den bewegten Molekülen keinen Durchgang verstatten, und er wird sich daher nur dann zu einer Dampfblase vergrößern und als

solche erhalten können, wenn fortwährend von den inneren Flüssigkeitswänden so viel Molecüle fortgeschleudert werden, daß der dadurch entstehende innere Dampfdruck dem Drucke, welcher von außen wirkt, und die entstandene Blase wieder zusammen zu drücken sucht, das Gleichgewicht halten kann. Die Expansivkraft des eingeschlossenen Dampfes muß demnach um so größer seyn, je größer der Druck ist, unter dem die Flüssigkeit steht, und es erklärt sich daraus die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Drucke.

Wenn das über der Flüssigkeit befindliche Gas selbst condensirbar ist, und eine Flüssigkeit bildet, welche sich mit der gegebenen Flüssigkeit mischt, so werden natürlich dadurch, daß das Bestreben beider Stoffe, sich zu mischen, als eine neue Kraft hinzutritt, die Verhältnisse complicirter. Auf diese Erscheinungen will ich aber hier nicht eingehen.

Aehnlich wie bei flüssigen läßt sich auch bei festen Körpern die Möglichkeit einer Verdampfung einsehen; indessen folgt daraus nicht umgekehrt, daß an der Oberfläche aller Körper eine Verdampfung stattfinden *müsse*. Es ist wohl denkbar, daß die Molecüle eines Körpers so fest unter einander zusammenhängen, daß, so lange die Temperatur des Körpers eine gewisse Gränze nicht überschreitet, selbst die günstigste Combination der verschiedenen Molecularbewegungen nicht fähig ist, den Zusammenhang zu lösen.

9. Die Erklärung der *Wärmeerzeugung* und des *Wärmeverbrauchs* bei Aenderungen des Aggregatzustandes und des Volumens der Körper ergibt sich nach den vorigen Auseinandersetzungen von selbst aus der Betrachtung der von den wirksamen Kräften gethanen positiven oder negativen Arbeit.

Wir betrachten zunächst die *innere Arbeit*.

Wenn die Molecüle eines Körpers ihre Lage zu einander ändern, so kann dieses entweder in dem Sinne geschehen, in welchem die den Molecülen inne wohnenden Kräfte sie zu bewegen suchen, oder im entgegengesetzten

Sinne. Im ersteren Falle wird den Molecülen während des Ueberganges aus der einen Lage in die andere von den Kräften eine gewisse Geschwindigkeit mitgetheilt, deren lebendige Kraft sich sogleich in Wärme verwandelt; im letzteren Falle ist es, sofern wir von fremden aufsergewöhnlichen Kräften für jetzt absehen, die Wärme, durch welche die Molecüle sich in Richtungen bewegen, die den inneren Kräften entgegengesetzt sind, und die Verzögerung, welche die Molecüle dabei durch die entgegenwirkenden Kräfte erleiden, kommt als Verminderung der Wärmebewegung zum Vorschein.

Beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand entfernen sich die Molecüle zwar nicht aus den Sphären ihrer gegenseitigen Einwirkung, aber sie gehen der obigen Annahme nach aus einer bestimmten, den Molecularkräften angemessenen Lage in andere unregelmässige Lagen über, wobei die Kräfte, welche sie in jener Lage zu erhalten suchen, überwunden werden müssen.

Bei der Verdampfung findet die vollständige Trennung einzelner Molecüle von der übrigen Masse statt, was offenbar wiederum die Ueberwindung entgegenwirkender Kräfte nöthig macht.

In Bezug auf die gasförmigen Körper ist es nach dem, was oben über die Erfordernisse des vollkommen gasförmigen Zustandes gesagt ist, wohl ersichtlich, dafs, wenn ein Gas diesen Zustand einmal erreicht hat, dann bei noch weiterer Ausdehnung keine Molecularanziehungen mehr zu überwinden sind, und dafs somit bei den Volumenänderungen eines ideellen Gases keine innere Arbeit gethan wird.

Neben der inneren Arbeit ist ferner die *äufsere* Arbeit und die ihr entsprechende Aenderung der Wärmemenge zu betrachten.

Was zunächst die Wärmeänderungen eines permanenten Gases betrifft, welches zusammengedrückt wird, oder sich unter Ueberwindung eines Gegendruckes ausdehnt, so hat schon Krönig am Schlusse seiner Abhandlung angeführt, dafs, wenn eine der Wände, gegen welche die

Gasmoecüle stoßen, selbst in Bewegung ist, dann von dieser die Moecüle nicht mit denselben Geschwindigkeiten zurückgeworfen werden, mit denen sie herankamen. Wenn die Wand den Moecülen entgegenkommt, so ist die Geschwindigkeit der Moecüle beim Verlassen der Wand im Allgemeinen größer als vorher, und wenn die Wand zurückweicht, kleiner. Es läßt sich durch specielle mathematische Betrachtungen ohne Schwierigkeiten nachweisen, daß die dadurch entstehende Vermehrung oder Verminderung der lebendigen Kraft gerade der von der Expansivkraft des Gases gethanen äußeren Arbeit entsprechen muß; indessen ist es nicht einmal nothwendig, diesen Satz besonders zu beweisen, da er eine unmittelbare Folge des allgemeinen Gesetzes von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit ist.

Wenn die Wand sich so langsam bewegt, daß der Druck des Gases gegen die bewegte Wand ebenso groß ist, wie gegen eine ruhende Wand, so kommt bei der Bestimmung der Arbeit die Geschwindigkeit der Wand nicht in Betracht, sondern nur der im Ganzen von ihr zurückgelegte Weg. Ist dagegen die Geschwindigkeit der Wand so groß, daß dadurch eine merkliche Verdichtung oder Verdünnung des Gases in der Nähe der Wand eintritt, so muß man immer den während der Bewegung von dem Gase wirklich ausgeübten Druck in Rechnung bringen.

Wenn zwischen zwei Gefäßen, welche mit Gas von verschiedener Dichtigkeit gefüllt sind, oder von denen das eine anfangs leer ist, ein Ueberströmen stattfindet, so wird dabei im Ganzen genommen keine Arbeit gethan, und es kann daher auch keine Aenderung der im Ganzen vorhandenen Wärmemenge eintreten. Damit ist aber nicht gesagt, daß nicht in jedem der beiden Gefäße für sich eine Aenderung der Wärmemenge stattfinden könne, denn eine Gasmasse, deren Moecüle Bewegungen haben, unter denen eine bestimmte Richtung vorwaltet, verhält sich zu angrenzenden Gasmassen ähnlich wie eine bewegte Wand, und wenn die bewegte Gasmasse gegen ruhende Wände

stößt, so kommt dabei ebenso viel, wie die der ganzen Masse gemeinsame fortschreitende Bewegung an lebendiger Kraft verliert, als Wärmebewegung zum Vorschein.

Ebenso wie bei den Volumenänderungen gasförmiger Körper, muß man auch in anderen Fällen die äußere Arbeit in Betracht ziehen, z. B. die Arbeit, welche bei der Verdampfung einer Flüssigkeit darauf verwandt wird, daß der Dampf sich bei seiner Entstehung durch Zurückdrängen des äußeren Widerstandes Raum schaffen muß. Bei festen und flüssigen Körpern, welche nur geringe Volumenänderungen erleiden, ist meistens auch die äußere Arbeit gering, indessen kommen auch hier Fälle vor, in welchen ihr Einfluß erheblich wird.

11. Endlich muß ich noch eine Erscheinung erwähnen, deren Erklärung mir von großer Wichtigkeit zu seyn scheint, nämlich die, *daß, wenn zwei Gase sich unter einander, oder ein Gas sich mit einem anderen Körper verbindet, und die Verbindung ebenfalls gasförmig ist, dann das Volumen des zusammengesetzten Gases zu den Volumen der einzelnen Bestandtheile, soweit diese gasförmig sind, in einem einfachen Verhältnisse steht.*

Es ist schon von Krönig nachgewiesen, daß der Druck, welchen ein Gas auf die Flächeneinheit seiner Umhüllung ausübt, proportional seyn muß der Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle, und der lebendigen Kraft, welche die einzelnen Molecüle durch diejenige Bewegung haben, welche Krönig allein betrachtet hat, nämlich die fortschreitende Bewegung.

Wendet man dieses auf die einfachen Gase an, und macht die aus anderen Gründen sehr wahrscheinliche Annahme, daß sie, wenn Druck und Temperatur dieselben sind, in gleichen Volumen gleich viel Atome enthalten, so folgt, daß die Atome verschiedener Gase in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben müssen.

Wir wollen nun sehen, in welcher Weise dieser Satz gültig bleibt, wenn man ihn auf die Molecüle zusammengesetzter Gase anwendet.

12. Vergleichen wir zunächst die zusammengesetzten Gase unter einander, z. B. zwei Gase, deren Zusammensetzung nach den Volumenverhältnissen 1:1 und 1:2 stattgefunden hat, wie Stickstoffoxyd und Stickstoffoxydul.

Bekanntlich nehmen von diesen beiden Gasen solche Mengen, welche gleich viel Sauerstoff enthalten, gleichen Raum ein. Es befinden sich also auch bei diesen Gasen, obwohl die Molecüle des einen aus je zwei und die des anderen aus je drei Atomen bestehen, in gleichen Räumen gleich viel Molecüle, und daraus muß man weiter schließen, daß auch diese verschiedenartig zusammengesetzten Molecüle in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben.

Zu demselben Schlusse kommt man bei den meisten andern zusammengesetzten Gasen, und in den Fällen, welche sich dieser Regel nicht fügen, scheint es mir nicht unmöglich, die Abweichungen darauf zurück zu führen, daß entweder das betreffende Gas bei der Bestimmung seines Volumens noch nicht weit genug von seinem Condensationspunkte entfernt war, oder daß die bisher gebräuchliche chemische Formel die Art, wie die Atome zu Molecülen verbunden sind, nicht richtig darstellt.

Vergleicht man dagegen die zusammengesetzten Gase mit den einfachen, so zeigt sich eine unzweifelhafte Abweichung von der vorigen Regel, indem auf ein Atom des einfachen Gases nicht derselbe Raum kommt; wie auf ein Molecül des zusammengesetzten Gases. Wenn sich zwei einfache Gase nach gleichen Volumen verbinden, so findet dabei bekanntlich keine Volumenverminderung statt, während nach jener Regel das Volumen sich im Verhältniß von 2:1 vermindern müßte. Wenn sich ein Volumen eines Gases mit zwei oder drei Volumen eines anderen verbindet, so nimmt die Verbindung zwei Volumen ein, während sie nach jener Regel nur ein Volumen einnehmen dürfte; u. s. f.

13. Indem ich nach einem Erklärungsgrunde für diese merkwürdige Erscheinung, und überhaupt nach einem ge-



meinsamen Gesetze für die Volumenverhältnisse der Gase suchte, bin ich endlich bei folgender Ansicht als der wahrscheinlichsten stehen geblieben, welche ich dem wissenschaftlichen Publikum wenigstens als eine Hypothese, die der weiteren Prüfung werth ist, glaube vorlegen zu dürfen.

Ich nehme an, daß die Kraft, welche die Entstehung chemischer Verbindungen verursacht, und welche wahrscheinlich in einer Art von Polarität der Atome besteht, auch schon in den einfachen Stoffen wirksam ist, und *daß auch in diesen mehrere Atome zu einem Molecüle verbunden sind.*

Der einfachste und daher wahrscheinlichste Fall einer solchen Verbindung würde der seyn, daß zwei Atome ein Molecül bilden, und dieser Fall liefert die Erklärung jener Volumenverhältnisse, welche vorher als von der Regel abweichend angeführt wurden.

Es mögen z. B. gleiche Volumen Sauerstoff und Stickstoff gegeben seyn. Bilden diese Gase eine Mischung, so ist darin eine gewisse Anzahl von Molecülen enthalten, welche entweder aus zwei Atomen Sauerstoff oder aus zwei Atomen Stickstoff bestehen. Denkt man sich nun, daß die Mischung in eine chemische Verbindung übergeht, so enthält diese eben so viele Molecüle, welche nur anders zusammengesetzt sind, indem jedes aus einem Atom Sauerstoff und einem Atom Stickstoff gebildet ist. Es ist also kein Grund zu einer Volumenänderung vorhanden. Sind dagegen ein Volumen Sauerstoff und zwei Volumen Stickstoff gegeben, so besteht in der Mischung jedes Molecül aus zwei Atomen und in der Verbindung jedes Molecül aus drei Atomen. Die Anzahl der Molecüle hat also durch das Eintreten der chemischen Verbindung im Verhältniß von 3 : 2 abgenommen, und in demselben Verhältniß mußte sich daher auch das Volumen verringern.

Es giebt bekanntlich einige einfache Stoffe, welche im gasförmigen Zustande nicht dasjenige Volumen einnehmen, welches man nach ihrem Atomgewichte und nach dem Volumen ihrer Verbindungen erwarten sollte, sondern ein

anderes in den meisten Fällen kleineres, welches zu jenem in einem einfachen Verhältniß steht. Eine speciellere Betrachtung dieser Stoffe würde hier um so weniger an ihrem Orte seyn, als zwei derselben, Schwefel und Phosphor, auch in anderer Beziehung, durch die Mannichfaltigkeit der Zustände, welche sie annehmen können, ein so auffälliges Verhalten zeigen, daß man wohl von der Chemie noch besondere Aufschlüsse über diese Körper erwarten darf, welche dann zugleich mit den anderen Unregelmäßigkeiten vielleicht auch diejenigen des Dampfvolumens erklären. Indessen möchte ich doch an einen Umstand erinnern, der möglicher Weise in einigen Fällen zur Erklärung beitragen kann, nämlich den, daß die obige Annahme, daß die Molecüle der einfachen Stoffe aus je zwei Atomen bestehen, zwar die einfachste, aber nicht die einzig mögliche ist.

Vergleicht man alle Fälle von einfachen und zusammengesetzten Gasen unter einander, so ist es nicht zu erwarten, daß man überall sogleich eine vollkommene Uebereinstimmung finde; aber ich glaube, daß man bei der Unsicherheit, welche über die innere Constitution mancher Körper, besonders solcher von complicirter chemischer Zusammensetzung, noch herrscht, kein zu großes Gewicht auf einzelne Ausnahmefälle legen darf, und ich halte es für wahrscheinlich, daß mit Hülfe der über die Molecüle der einfachen Stoffe gemachten Hypothese sämtliche Volumenverhältnisse der Gase sich auf den Satz zurückführen lassen, *daß die einzelnen Molecüle aller Gase in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben.*

#### Mathematische Zusätze.

14. Es soll zuerst der Ausdruck abgeleitet werden, welcher angiebt, wie der Druck eines Gases gegen die Gefäßswände von der Bewegung seiner Molecüle abhängt.

Da es auf die Gestalt des Gefäßes nicht ankommt, so wollen wir die Gestalt so wählen, wie es für die Betrachtung am bequemsten ist. Wir nehmen an, das Gefäß sey

sehr flach, indem zwei ebene parallele Wände sich so nahe gegenüberstehen, daß ihr Abstand gegen die übrigen Dimensionen des Gefäßes verschwindend klein ist. Dann braucht man die Fälle, in welchen die Molecüle gegen eine der kleinen Seitenwände stoßen, nicht besonders zu berücksichtigen, und kann annehmen, jedes Molecül bewege sich so lange geradlinig fort, bis es entweder gegen ein anderes Molecül, oder gegen eine der großen parallelen Wände stößt. Uebrigens würde die Berücksichtigung der Seitenwände an dem Endresultate gar nichts ändern, und nur die Entwicklung weitläufiger machen.

Betrachten wir eine der beiden großen Wände allein, so erleidet diese während der Zeiteinheit eine gewisse Anzahl von Stößen, und zwar von Molecülen, deren Bewegungen alle möglichen Richtungen haben können, bei denen überhaupt noch eine Annäherung an die Fläche stattfindet. Es muß nun zunächst bestimmt werden, wie groß diese Anzahl von Stößen ist, und wie viel davon durchschnittlich auf jede Richtung kommen.

15. Wenn das Gas ein *ideelles* ist, was wir im Folgenden immer voraussetzen wollen, indem wir von den Unregelmäßigkeiten, welche durch den unvollkommenen Gaszustand entstehen, absehen, so kann man bei der Bestimmung des Druckes, wie es schon Krönig gethan hat, statt die Bewegung ganz so zu betrachten, wie sie wirklich stattfindet, einige Vereinfachungen einführen.

Die Gesamtzahl der Stöße, welche die Wand erleidet, bleibt ungeändert, wenn man annimmt, daß sich die Molecüle unter einander in ihrer Bewegung nicht stören, sondern jedes Molecül so lange geradlinig fortfliegt, bis es eine Wand trifft.

Ferner ist es zwar in der Wirklichkeit nicht nöthig, daß ein Molecül, wie es nach den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen bei elastischen Kugeln an einer vollkommen ebenen Wand seyn müßte, unter demselben Winkel und mit derselben Geschwindigkeit von der Wand zurückfliegt, welche es beim Heraufliegen hatte; nach den Regeln der Wahr-

scheinlichkeit kann man aber annehmen, daß es eben so viele Molecüle giebt, deren Zurückwerfungswinkel in ein gewisses Intervall, z. B. zwischen  $60^\circ$  und  $61^\circ$ , fällt, als solche, deren Einfallswinkel in dieses Intervall fällt, und auch an der Geschwindigkeit der Molecüle wird im Ganzen genommen durch die Wand nichts geändert. Es kann daher in dem Endresultate keinen Unterschied hervorbringen, wenn man annimmt, daß für jedes Molecül der Winkel und die Geschwindigkeit der Zurückwerfung gleich denen des Einfalls seyen. Hiernach würde ein Molecül in denselben Richtungen, welche ein Lichtstrahl zwischen ebenen Spiegeln wählt, so oft zwischen den beiden großen Wänden hin- und hergehen, bis es einmal eine Seitenwand trafe, von dieser zurückgeworfen würde es eine ähnliche Reihe von Hin- und Hergängen beginnen u. s. f.

Endlich findet in der Wirklichkeit gewifs die mannichfaltigste Verschiedenheit in den Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle statt. Bei der Betrachtung aber kann man allen Molecülen eine gewisse mittlere Geschwindigkeit zuschreiben. Diese mittlere Geschwindigkeit muß, wie aus den folgenden Formeln ersichtlich ist, um einen gleichen Druck zu erhalten, so gewählt werden, daß die lebendige Kraft aller Molecüle bei der mittleren Geschwindigkeit dieselbe ist, wie bei den wirklich stattfindenden Geschwindigkeiten.

16. Nach diesen Voraussetzungen kann man leicht angeben, wie oft ein Molecül während der Zeiteinheit gegen die zur Betrachtung ausgewählte Wand stoßen muß. Nämlich so oft, wie es bei der ihm eigenthümlichen Bewegungsrichtung während der Zeiteinheit von dieser Wand zur anderen und wieder zur ersten zurück fliegen kann. Bezeichnen wir mit  $h$  den Abstand der beiden Wände, und mit  $\vartheta$  den Winkel, welchen die Bewegungsrichtung mit der Normale bildet (welcher Winkel nur von  $0$  bis  $90^\circ$  gerechnet wird), so ist  $\frac{h}{\cos \vartheta}$  die Länge des Weges von der einen Wand zur andern, und folglich, wenn  $u$  die Ge-

schwindigkeit des Molecüls bedeutet, die Anzahl der Stöße gegen die Wand:

$$(1) \quad \frac{u \cdot \cos \vartheta}{2h}.$$

Was die Bewegungsrichtung der einzelnen Molecüle anbetrifft, so müssen wir annehmen, daß durchschnittlich jede Richtung gleich oft vorkommt. Daraus folgt, daß die Anzahl der Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der Normale Winkel bilden, welche zwischen den Werthen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  liegen, zur ganzen Anzahl der vorhandenen Molecüle in demselben Verhältnisse steht, wie der Flächeninhalt einer Kugelzone, deren Gränzkreise den Winkeln  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  entsprechen, zum Flächeninhalt der Halbkugel, also wie

$$2\pi \sin \vartheta d\vartheta : 2\pi.$$

Demnach ist, wenn die ganze Anzahl der vorhandenen Molecüle mit  $n$  bezeichnet wird, die Anzahl derer, welche dem Winkelintervall von  $\vartheta$  bis  $\vartheta + d\vartheta$  entsprechen

$$n \sin \vartheta d\vartheta,$$

und die Anzahl der von ihnen herrührenden Stöße:

$$(2) \quad \frac{nu}{2h} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta.$$

17. Um die Stärke eines Stosses zu bestimmen, muß die ganze Geschwindigkeit in zwei Componenten zerlegt werden, die eine parallel der Wand, die andere senkrecht darauf. Die erstere wird durch den Stofs nicht geändert, und kommt also bei der Bestimmung der Stärke des Stosses nicht in Betracht, die letztere aber, welche ihrer Größe nach durch  $u \cdot \cos \vartheta$  dargestellt wird, wird durch den Stofs in die entgegengesetzte verwandelt. Die Wirkung der Wand auf das Molecül besteht also darin, daß sie ihm in der Richtung der Normale in dem einen Sinne die Geschwindigkeit  $u \cos \vartheta$  entzieht, und im anderen Sinne dieselbe Geschwindigkeit mittheilt, oder, was dasselbe ist, daß sie ihm im letzteren Sinne die Geschwindigkeit  $2u \cdot \cos \vartheta$  mittheilt. Daraus ergibt sich als Größe der Bewegung,

welche dem Molecüle mitgetheilt wird, wenn wir die Masse des Molecüls mit  $m$  bezeichnen:

$$(3) \quad 2mu \cdot \cos \vartheta.$$

Wenden wir dieses auf alle die Molecüle an, welche dem Winkelintervall von  $\vartheta$  bis  $\vartheta + d\vartheta$  entsprechen, so erhalten wir während der Zeiteinheit

$$\frac{nu}{2h} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta$$

mal dieselbe Wirkung, und die diesen Molecülen während der Zeiteinheit mitgetheilte Bewegung ist somit:

$$(4) \quad \frac{nm u^2}{h} \cos^2 \vartheta \cdot \sin \vartheta d\vartheta.$$

Diesen Ausdruck braucht man nur noch von  $\vartheta = 0$  bis  $\vartheta = \frac{\pi}{2}$  zu integriren, um die Bewegung zu erhalten, welche die Wand allen Molecülen, die während der Zeiteinheit gegen sie stoßen, mittheilt, nämlich:

$$(5) \quad \frac{nm u^2}{3h}.$$

Denken wir uns nun die Wand als frei beweglich, so muß, damit sie durch die Stöße der Molecüle nicht zurückgetrieben wird, von der andern Seite eine Gegenkraft vorhanden seyn, und zwar kann man sich wegen der großen Anzahl der Stöße und der Schwäche jedes einzelnen die entgegenwirkende Kraft als eine stetige denken. Die Stärke dieser Kraft ist dadurch bestimmt, daß sie die durch den vorigen Ausdruck dargestellte Bewegung während der Zeiteinheit hervorbringen können. Da nun aber die Größe der Bewegung, welche eine Kraft während der Zeiteinheit hervorbringen kann, das Maas der Kraft selbst ist, so stellt der vorige Ausdruck ohne Weiteres jene Kraft, und somit auch den vom Gase ausgeübten Druck, welchem sie das Gleichgewicht hält, dar.

Nennen wir den Flächeninhalt der Wand  $\alpha$ , und den Druck auf die Flächeneinheit  $p$ , so ergibt sich;

$$p = \frac{nm u^2}{3\alpha h}.$$

Das hierin vorkommende Product  $ah$  stellt den Rauminhalt des Gefäßes oder das Volumen des Gases dar. Bezeichnen wir dieses mit  $v$ , so kommt:

$$(6) \quad p = \frac{nm u^2}{3v}.$$

Zu derselben Formel gelangt man, wenn man, wie es Krönig gethan hat, zur Vereinfachung annimmt, ein Drittel der sämtlichen Molecüle bewege sich senkrecht zu der betrachteten Wand, und die beiden anderen Drittel nach zwei anderen, der Wand parallelen Richtungen. Indessen hielt ich es doch für zweckmäßiger, die Formel für den Druck ohne diese vereinfachende Annahme abzuleiten.

Schreibt man die letzte Gleichung in der Form:

$$(6_a) \quad \frac{3}{2} p v = \frac{nm u^2}{2},$$

so bedeutet die rechte Seite *die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Gasmolecüle*<sup>1)</sup>. Da nun nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze, wenn man die absolute Temperatur mit  $T$  bezeichnet,

$$p v = T. \text{Const.}$$

ist, so kann man auch schreiben:

$$\frac{nm u^2}{2} = T. \text{Const.}$$

Es ergibt sich also, was schon weiter oben angeführt wurde, daß die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der absoluten Temperatur proportional ist.

18. Wir können die gefundenen Gleichungen zunächst zu einem interessanten Schlusse anwenden, nämlich zur

1) Ich nenne, wie es in neuerer Zeit mehrfach geschehen ist, und wie ich selbst es auch in meinen bisherigen Abhandlungen schon gethan habe, nicht das ganze sondern das *halbe* Product aus der Masse und dem Quadrate der Geschwindigkeit die lebendige Kraft, weil man nur bei dieser Definition des Begriffes die mathematischen Ausdrücke, welche eine Arbeit und die ihr entsprechende Vermehrung oder Verminderung der lebendigen Kraft darstellen, ohne Hinzufügung eines Coëfficienten einander gleich setzen kann.

Bestimmung der Geschwindigkeit  $u$ , mit welcher sich die einzelnen Gasmoleküle bewegen.

Das Product  $nm$  stellt die Masse des ganzen gegebenen Gasquantums dar. Diese dürfen wir aber nicht unmittelbar mit dem Gewichte des Gases als identisch setzen, sondern sie ist das Gewicht dividirt durch die Schwerkraft  $g$ . Nennen wir das Gewicht  $q$ , so ist

$$nm = \frac{q}{g},$$

und man erhält somit aus der Gleichung (6):

$$(7) \quad u^2 = \frac{3gpv}{q}.$$

Wir wollen nun als Längeneinheit das Meter und als Gewichtseinheit das Kilogramm wählen und voraussetzen, es sey ein Kilogramm eines Gases unter dem Drucke von 1 At. oder von 10333<sup>kr</sup> auf das Quadratmeter gegeben. Dann ist:

$$g = 9^m,80896$$

$$p = 10333$$

$$q = 1.$$

Zur Bestimmung von  $v$  weiß man nach Regnault, daß ein Kilogramm atmosphärischer Luft unter dem Drucke von 1 At. und bei der Temperatur des Gefrierpunktes 0,7733 Cubikmeter einnimmt. Folglich ist, wenn  $q$  das specifische Gewicht des betrachteten Gases bedeutet, das Volumen des Gases beim Gefrierpunkte

$$\frac{0,7733}{q},$$

und bei der absoluten Temperatur  $T$ , wenn wir die absolute Temperatur des Gefrierpunktes zu 273° annehmen,

$$\frac{0,7733}{q} \cdot \frac{T}{273}.$$

Demnach erhält man:

$$\begin{aligned} u^2 &= 3 \cdot 9,80896 \cdot 10333 \cdot 0,7733 \cdot \frac{T}{273 \cdot q} \\ &= 235130 \frac{T}{273 \cdot q}, \end{aligned}$$



und somit:

$$(8) \quad u = 485^m \sqrt{\frac{T}{273 \cdot q}}.$$

Daraus ergeben sich z. B. folgende für den Gefrierpunkt geltende Zahlen:

für Sauerstoff	461 <sup>m</sup>
» Stickstoff	492 <sup>m</sup>
» Wasserstoff	1844 <sup>m</sup>

Diese Zahlen sind die mittleren Geschwindigkeiten, welche für alle Molecüle zusammen dieselbe lebendige Kraft geben, wie die wirklich stattfindenden Geschwindigkeiten. Dabei ist es aber möglich, daß die wirklichen Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle sehr bedeutend von dem mittleren Werthe abweichen.

19. Schliesslich wollen wir noch mittelst der gewonnenen Gleichungen untersuchen, *wie sich die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung zu der ganzen in dem Gase vorhandenen lebendigen Kraft, d. h. zu der im Gase vorhandenen Wärme verhält.*

Dabei denken wir uns der Uebereinstimmung wegen die Wärmemenge nicht nach der gewöhnlichen Wärmeinheit, sondern nach der mechanischen Einheit der lebendigen Kraft, oder was dasselbe ist, nach der Einheit der Arbeit gemessen. Man braucht dazu nur die auf gewöhnliche Weise gemessene Wärmemenge durch das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit, welches ich wie früher  $A$  nenne, zu dividiren. Die so bestimmte Wärmemenge möge  $H$  heissen.

Bezeichnen wir ferner die spezifische Wärme des Gases bei constantem Volumen, oder die wahre spezifische Wärme mit  $c$ , so ist die Vermehrung der in dem Gasquantum  $q$  enthaltenen Wärmemenge bei einer Temperaturerhöhung um  $dT$ :

$$dH = \frac{qc}{A} dT.$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man:

$$(9) \quad H = \frac{qc}{A} \cdot T.$$

Eine Constante braucht nicht hinzugefügt zu werden, da, wie früher gesagt, die im Gase vorhandene Wärme der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung, und demnach der absoluten Temperatur proportional ist.

In dieser Gleichung läßt sich der Ausdruck auf der rechten Seite durch einen anderen ersetzen, welcher für die beabsichtigte Untersuchung sehr bequem ist.

Die Wärmemenge, welche man dem Gasquantum  $q$  mittheilen muß, damit seine Temperatur um  $dT$  und sein Volumen um  $dv$  wächst, wird ausgedrückt durch

$$\frac{qc}{A} dT + p dv,$$

worin das erste Glied die Zunahme der vorhandenen Wärme und das zweite die zu Arbeit verbrauchte Wärme darstellt. Wird nun angenommen, daß die Erwärmung unter constantem Drucke stattfindet, so ist dadurch das Verhältniß zwischen  $dT$  und  $dv$  bestimmt. Es ist nämlich allgemein:

$$pv = T \cdot \text{Const.}$$

Differentiirt man diese Gleichung unter der Annahme, daß  $p$  constant sey, so kommt

$$p dv = dT \cdot \text{Const.},$$

und hieraus kann man die unbestimmt gelassene Constante mittelst der vorigen Gleichung eliminiren, wodurch man erhält:

$$dv = \frac{v}{T} dT.$$

Diesen Werth von  $dv$  wollen wir in den obigen Ausdruck einsetzen. Zugleich können wir, wenn  $c'$  die specifische Wärme des Gases bei constantem Drucke bedeutet, die ganze dem Gase mitgetheilte Wärmemenge für diesen Fall mit  $\frac{qc'}{A} dT$  bezeichnen. Dadurch entsteht die Gleichung

$$\frac{qc'}{A} dT = \frac{qc}{A} dT + \frac{pv}{T} dT,$$

woraus folgt:

$$(10) \quad \frac{q(c' - c)}{A} \cdot T = pv.$$

Mit Hülfe dieser Gleichung geht (9) über in:

$$(11) \quad H = \frac{c}{c' - c} \cdot p v.$$

20. Gehen wir nun zu der früher gewonnenen Gleichung (6<sub>a</sub>) zurück, und bezeichnen zur Abkürzung die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung mit  $K$ , so ist:

$$K = \frac{3}{2} p v.$$

Durch Verbindung dieser Gleichung mit der vorigen erhalten wir:

$$(12) \quad \frac{K}{H} = \frac{3}{2} \left( \frac{c'}{c} - 1 \right).$$

Das Verhältniß der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung zur ganzen lebendigen Kraft ist also auf das Verhältniß der beiden specifischen Wärmen zurückgeführt.

Will man die Werthe, welche das Verhältniß  $\frac{K}{H}$  bei verschiedenen Gasen annimmt, unter einander vergleichen, so ist es zweckmäfsig, in die vorige Formel statt der nach der Gewichtseinheit gerechneten specifischen Wärmen die nach der Volumeneinheit gerechneten, welche zum Unterschiede  $\gamma$  und  $\gamma'$  heissen mögen, einzuführen. Dann lautet die Gleichung:

$$(13) \quad \frac{K}{H} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\gamma' - \gamma}{\gamma}.$$

Wenn wir von solchen Abweichungen, welche in dem unvollkommenen Gaszustande ihren Grund haben, absehen, und uns alle Gase im ideellen Zustande denken, so ist, wie ich in meiner Abhandlung „über die bewegende Kraft der Wärme“<sup>1)</sup> nachgewiesen habe, die Differenz  $\gamma' - \gamma$  für alle Gase gleich. Somit ist das Verhältniß  $\frac{K}{H}$  der nach der Volumeneinheit gerechneten wahren specifischen Wärme der Gase umgekehrt proportional.

Für diejenigen einfachen Gase, welche in Bezug auf ihr Volumen keine Unregelmäfsigkeiten zeigen, und die

1) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 394.

zusammengesetzten, welche bei der Zusammensetzung keine Volumenverminderung erlitten haben, ist  $\gamma$  und somit auch  $\frac{K}{H}$  gleich. Bei diesen Gasen ist angenähert:

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = 1,421,$$

und daraus folgt:

$$\frac{K}{H} = 0,6315.$$

Für diejenigen zusammengesetzten Gase dagegen, deren Volumen bei der Zusammensetzung abgenommen hat, ist  $\gamma$  gröfser und demgemäfs  $\frac{K}{H}$  kleiner, und zwar um so mehr, je kleiner das Volumen der Verbindung im Verhältnifs zu der Summe der Volumen ihrer Bestandtheile ist, wenn die letzteren als sämmtlich gasförmig gedacht werden.

Es bestätigt sich also, was früher gesagt wurde, dafs die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung allein noch nicht die ganze im Gase vorhandene Wärme darstellt, und dafs der Unterschied um so gröfser ist, aus je mehr Atomen die einzelnen Molecüle der Verbindung bestehen. Man mufs daher schliessen, dafs aufser der fortschreitenden Bewegung der ganzen Molecüle noch andere Bewegungen der Bestandtheile der Molecüle stattfinden, deren lebendige Kraft ebenfalls einen Theil der Wärme ausmacht.

Zürich, den 5. Januar 1857.

---