VIII. *Erwiedering auf die im März-Hefte d. Ann.
enthaltenen Bemerkungen des Hrn. C. Holtzmann;
von R. Clausius.*

Hr. Holtzmann sucht in den oben erwähnten Bemerkungen nachzuweisen, daß der eine der beiden Grundsätze, auf denen die Entwicklungen meiner früheren Arbeit über die bewegende Kraft der Wärme ¹⁾ beruhen, theils unnöthig, theils unhaltbar sey.

Er sagt zunächst, ich gehe von der Annahme aus, »daß die Wärmemenge in einem Gase bei demselben Drucke und derselben Temperatur nicht dieselbe zu seyn brauche.« In diesen Worten finde ich meine Ansicht nicht ganz streng wiedergegeben; wenigstens könnte die Fassung leicht zu Mißverständnissen führen. Für diejenige Wärmemenge, welche ich überhaupt als existirend anerkenne, nehme ich eine solche Unabhängigkeit von den übrigen physikalischen Eigenschaften des Gases, oder des sonst betrachteten Körpers, durchaus nicht in Anspruch, sondern meine Behauptung bezieht sich nur auf eine Wärmemenge, deren Vorhandenseyn in dem gegenwärtigen Zustande des Körpers ich bestreite, und auch auf diese nur zum Theil, nämlich so weit sie zu der geleisteten *äußeren* und nicht zu der *inneren* Arbeit verbraucht ist.

Die erste Einwendung, welche Holtzmann sodann gegen meine Grundansicht geltend macht, geht dahin, daß dieselbe schon an sich mit einer Unwahrscheinlichkeit behaftet sey, indem ich selbst finde, daß der Uebergang der Wärme von einem wärmeren zu einem kälteren Körper, welcher während der Leistung einer Arbeit stattfindet, mit der geleisteten Arbeit in einer bestimmten Relation stehe, und dabei doch annehme, daß diese übergeleitete Wärme nichts mit der Arbeit zu thun habe, sondern

1) Diese Ann. Bd. 79, S. 368 und 500.

vielmehr eine ganz andere Wärmemenge als die wirkliche Ursache der Arbeit zu betrachten sey.

Dafs die übergeleitete Wärme *nichts mit der Arbeit zu thun habe*, habe ich weder ausgesprochen, noch konnte ich es meinen, da ich nicht nur eine bestimmte Relation zwischen beiden zugestanden, sondern auch selbst nachgewiesen habe, dafs man, wenn man diese Relation nicht annehmen wollte, zu Resultaten kommen würde, welche dem sonstigen Verhalten der Wärme widersprechen. Ich habe nur gesagt, dafs wir den *Uebergang* der Wärme nicht als das eigentliche *Aequivalent* der Arbeit zu betrachten brauchen, indem ich als solches einen wirklichen *Verbrauch* von Wärme angenommen habe. Was nun aber die von Holtzmann ausgesprochene Ansicht betrifft, dafs, wenn man doch einmal den *Zusammenhang* des Wärmetüberganges mit der geleisteten Arbeit anerkenne, es nahe liege, ihn auch als die *wirkliche Ursache* derselben zu betrachten, nach welcher Ansicht es also als *überflüssig* erscheinen würde, dieselbe Arbeit noch mit einer anderen Wärmemenge in Zusammenhang bringen zu wollen, so kann ich darauf nur erwiedern, dafs der auf diese andere, nämlich auf die verbrauchte Wärmemenge bezügliche Satz kein willkürlich angenommener ist, sondern auf vielen That-sachen beruht, welche ihn mit solcher Bestimmtheit zu fordern scheinen, dafs wir ihn nur dann aufgeben dürften, wenn er mit anderen That-sachen in directem Widerspruche stände.

Nach dieser mehr principiellen Einwendung geht Holtzmann auf eine mathematische Entwicklung über, und leitet daraus einen neuen Einwurf ab, durch welchen sich, wie er sagt »die Unhaltbarkeit der Anwendung des Grundsatzes, wie sie bei mir vorkommt, noch bestimmter nachweisen läfst.« Dieser Einwurf hat mich um so mehr in Erstaunen gesetzt, als er nicht etwa auf einer abweichenden Ansicht über physikalische Wahrheiten, sondern auf einer meiner Meinung nach unrichtigen Anwendung der Grundprincipien der Differentialrechnung beruht.

Holtzmann bildet nämlich zwei Differentialausdrücke über Wärmemengen, welche einem Körper mitgetheilt werden sollen, subtrahirt dann diese Ausdrücke von einander, und vergleicht die Differenz mit einer gewissen Arbeitsgröße. Nun besteht aber sowohl jene Wärmedifferenz, als auch diese Arbeit nur aus Gliedern, welche in Bezug auf die Differentiale von der zweiten Ordnung sind, und somit mußten bei der Entwicklung auch von Vorne herein alle Größen zweiter Ordnung berücksichtigt werden. Dieses hat Holtzmann vernachlässigt, und dadurch ist sein Resultat gänzlich entstellt.

Er sagt, dafs, wenn auch »die Gesamtwärme eines Körpers nicht durch das Volum und die Temperatur und den Aggregationszustand desselben allein bestimmt sey, doch jedenfalls die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um seine Temperatur um dt und sein Volum um $d\vartheta$ zu ändern, durch

$$Udt + Wd\vartheta$$

vorgestellt werden könne, wobei U und W Functionen von t und ϑ seyen.«

Dafs die hier mit U und W bezeichneten Differentialcoëfficienten erster Ordnung Functionen von t und ϑ sind, ist allerdings richtig. Um aber jene Wärmemenge mit der hier erforderlichen Genauigkeit auszudrücken, genügen, wie schon gesagt, die hier gegebenen Glieder erster Ordnung nicht, sondern es müssen noch die Glieder zweiter Ordnung hinzugefügt werden. Wenn dieses aber geschehen soll, so ist es nothwendig, vorher genau anzugeben, in welcher Weise die Aenderung von t und ϑ vor sich geht; denn es macht in Bezug auf die Wärmemenge einen Unterschied, ob zuerst die Temperatur und dann das Volumen, oder zuerst das Volumen und dann die Temperatur, oder beide gleichzeitig nach einem bestimmten Gesetze geändert werden. Wir wollen hier gleich den letzten Fall annehmen, welcher der allgemeinere ist, und die beiden ersten als Gränzfälle in sich schließt. Wir betrachten daher von den beiden Größen t und ϑ die eine als Function

der andern, oder, was auf dasselbe hinauskommt, aber die Formeln symmetrischer macht, beide Größen als Functionen einer dritten x , welche dann als die einzige unabhängige Variable anzusehen ist.

Bezeichnen wir nun die Wärmemenge, welche dem Körper mitgetheilt werden muß, während die unabhängige Variable von dem Werthe x bis $x+dx$ wächst, wobei zugleich t und v in $t+dt$ und $v+dv$ übergehen, mit dQ , so ist:

$$(I.) \quad dQ = \left(U \frac{dt}{dx} + W \frac{dv}{dx} \right) dx \\ + \left\{ \left(\frac{dU}{dt} \right) \frac{dt^2}{dx^2} + \left[\left(\frac{dU}{dv} \right) + \left(\frac{dW}{dt} \right) \right] \frac{dt}{dx} \frac{dv}{dx} + \left(\frac{dW}{dv} \right) \frac{dv^2}{dx^2} \right. \\ \left. + U \frac{d^2 t}{dx^2} + W \frac{d^2 v}{dx^2} \right\} \frac{dx^2}{2} + \text{etc.}$$

Hierin mögen für die Differentialcoefficienten von t und v folgende einfache Zeichen eingeführt werden:

$$(1.) \quad \frac{dt}{dx} = a; \quad \frac{d^2 t}{dx^2} = a'; \quad \frac{dv}{dx} = b; \quad \frac{d^2 v}{dx^2} = b';$$

dann geht die vorige Gleichung über in

$$(I.) \quad dQ = (Ua + Wb)dx + \left\{ \left(\frac{dU}{dt} \right) a^2 + \left[\left(\frac{dU}{dv} \right) + \left(\frac{dW}{dt} \right) \right] ab \right. \\ \left. + \left(\frac{dW}{dv} \right) b^2 + Ua' + Wb' \right\} \frac{dx^2}{2} + \text{etc.}$$

Nachdem auf diese Weise die unabhängige Variable aus x in $x+dx$ übergegangen ist, soll sie noch aus $x+dx$ in $x+dx+\delta x$ übergehen. Dabei soll aber das Wachsen von t und v nach einem anderen Gesetze geschehen, wie vorher, und es mögen ihre Differentialcoefficienten, bezogen auf den ursprünglichen Werth x der unabhängigen Variablen, nach diesem neuen Gesetze durch folgende Buchstaben bezeichnet werden:

$$(2.) \quad \frac{dt}{dx} = \alpha; \quad \frac{d^2 t}{dx^2} = \alpha'; \quad \frac{dv}{dx} = \beta; \quad \frac{d^2 v}{dx^2} = \beta'.$$

Nennt man dann noch die Wärmemenge, welche dem Körper bei dieser Veränderung mitgetheilt werden muß δQ , so erhält man:

$$\begin{aligned}
 \text{(II.) } \delta Q = & (U\alpha + W\beta)\delta x + \left\{ \left(\frac{dU}{dt}\right)\alpha\alpha + \left(\frac{dU}{dv}\right)\alpha\beta + \left(\frac{dW}{dt}\right)\alpha\beta \right. \\
 & + \left(\frac{dW}{dv}\right)\beta\beta + U\alpha' + W\beta' \left. \right\} dx\delta x \\
 & + \left\{ \left(\frac{dU}{dt}\right)\alpha^2 + \left[\left(\frac{dU}{dv}\right) + \left(\frac{dW}{dt}\right) \right] \alpha\beta \right. \\
 & + \left. \left(\frac{dW}{dv}\right)\beta^2 + U\alpha' + W\beta' \right\} \frac{\delta x^2}{2} + \text{etc.}
 \end{aligned}$$

Nun soll die unabhängige Variable noch einmal aus ihrem ursprünglichen Werthe x in $x + dx + \delta x$ verwandelt werden, aber während dieses vorher in zwei aufeinanderfolgenden Veränderungen geschah, soll es jetzt mit Einem Male geschehen. Dabei sollen t und v einem dritten Gesetze folgen, nach welchem ihre Differentialcoefficienten durch folgende Buchstaben dargestellt seyn:

$$(3.) \quad \frac{dt}{dx} = A; \quad \frac{d^2t}{dx^2} = A'; \quad \frac{dv}{dx} = B; \quad \frac{d^2v}{dx^2} = B'.$$

Die Wärmemenge, welche dem Körper bei dieser Veränderung mitgetheilt werden muß, heiße DQ , dann erhält man:

$$\begin{aligned}
 \text{(III.) } DQ = & (UA + WB)(dx + \delta x) + \left\{ \left(\frac{dU}{dt}\right)A^2 \right. \\
 & + \left[\left(\frac{dU}{dv}\right) + \left(\frac{dW}{dt}\right) \right] AB + \left(\frac{dW}{dv}\right)B^2 + UA' + WB' \left. \right\} \frac{(dx + \delta x)^2}{2} + \text{etc.}
 \end{aligned}$$

Aus diesen drei Größen dQ , δQ und DQ muß nun dem Verfahren von Holtzmann gemäß die Differenz

$$dQ + \delta Q - DQ$$

gebildet werden. Um dabei die nöthigen Reductionen machen zu können, müssen wir vorher noch die zwischen den Differentialcoefficienten a, a', α, α' etc. stattfindenden Beziehungen betrachten. Diese Größen sind nämlich nicht ganz willkürlich, sondern sie müssen so beschaffen seyn, daß auf beiden Wegen, auf welchen x in $x + dx + \delta x$ übergeht, auch t und v zu denselben Werthen gelangen. Bezeichnen wir die im ersten Falle stattfindenden beiden aufeinanderfolgenden Aenderungen von t mit dt und δt und die im zweiten Falle stattfindende Aenderung mit Dt , und entsprechend bei v , so muß also seyn:

$$(4.) \quad \begin{cases} dt + \delta t = Dt \\ dv + \delta v = Dv. \end{cases}$$

Nun ist aber:

$$dt = a dx + a' \frac{dx^2}{2} + \text{etc.}$$

$$\delta t = \alpha \delta x + \alpha' dx \delta x + \alpha' \frac{\delta x^2}{2} + \text{etc.}$$

$$Dt = A(dx + \delta x) + A' \frac{(dx + \delta x)^2}{2} + \text{etc.}$$

und ebenso in Bezug auf v . Man erhält also, wenn man nur die Glieder bis zur zweiten Ordnung berücksichtigt, folgende zwei Bedingungsgleichungen:

$$(5.) \quad a dx + \alpha \delta x + a' \frac{dx^2}{2} + \alpha' dx \delta x + \alpha' \frac{\delta x^2}{2} = A(dx + \delta x) + A' \frac{(dx + \delta x)^2}{2}$$

$$(6.) \quad b dx + \beta \delta x + b' \frac{dx^2}{2} + \beta' dx \delta x + \beta' \frac{\delta x^2}{2} = B(dx + \delta x) + B' \frac{(dx + \delta x)^2}{2}.$$

Hieraus ergeben sich sofort, wenn man immer die Glieder von höherer als zweiter Ordnung vernachlässigt, noch folgende Hilfsgleichungen:

$$(7.) \quad (a dx + \alpha \delta x)^2 = A^2 (dx + \delta x)^2$$

$$(8.) \quad (b dx + \beta \delta x)^2 = B^2 (dx + \delta x)^2$$

$$(9.) \quad (a dx + \alpha \delta x)(b dx + \beta \delta x) = AB(dx + \delta x)^2.$$

Wenn man diese Bedingungsgleichungen bei der Bildung der Differenz $dQ + \delta Q - DQ$ berücksichtigt, so heben sich alle übrigen Glieder fort, und es bleibt nur die Gleichung:

$$(IV.) \quad dQ + \delta Q - DQ = \left[\left(\frac{dW}{dt} \right) - \left(\frac{dU}{dv} \right) \right] \frac{a\beta - \alpha b}{2} dx \delta x,$$

und wenn man hierin noch für dx und δx nach den Gleichungen (1.) und (2.) dt , δt , dv und δv einführt, so kommt:

$$(IV.a.) \quad dQ + \delta Q - DQ = \left[\left(\frac{dW}{dt} \right) - \left(\frac{dU}{dv} \right) \right] \frac{dt \delta v - \delta t dv}{2}.$$

Der hier an der rechten Seite stehende Ausdruck muß statt des von Holtzmann gegebenen, nämlich:

$$\left(\frac{dU}{dt}\right) dt \delta t + \left(\frac{dU}{dv}\right) dv \delta t + \left(\frac{dW}{dt}\right) dt \delta v + \left(\frac{dW}{dv}\right) dv \delta v,$$

mit der geleisteten Arbeit verglichen werden, dann erhält man statt der von ihm gewonnenen Schlussgleichung, welche in sich selbst einen Widerspruch enthält, und in welcher er daher einen Beweis gegen meine Theorie gefunden zu haben glaubt, die folgende Gleichung:

$$(V.) \quad \left(\frac{dW}{dt}\right) - \left(\frac{dU}{dv}\right) = A \frac{dp}{dt}.$$

Diese Gleichung stimmt vollkommen mit den früher von mir gegebenen überein. Wendet man sie nämlich auf ein permanentes Gas an, bei welchem nach dem M. und G. Gesetze die Gleichung:

$$p \cdot v = R(a + t)$$

stattfindet, und somit

$$\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v}$$

ist, so geht sie über in:

$$\left(\frac{dW}{dt}\right) - \left(\frac{dU}{dv}\right) = \frac{A \cdot R}{v},$$

welche, nur mit etwas anderen Zeichen, genau dieselbe Gleichung ist, die ich in meinem früheren Aufsätze gefunden, und mit (II.) (Ann. Bd. 79, S. 384) bezeichnet habe, und somit ist dieser von Holtzmann gemachte Einwurf beseitigt.

Es ist möglich, daß Holtzmann dadurch zu seinem Irrthume verleitet ist, daß ich selbst in meinem früheren Aufsätze nicht *alle* Glieder zweiter Ordnung mitgeschrieben habe. Bei näherer Betrachtung wird man sich aber leicht überzeugen, daß dort nur solche Glieder fehlen, von denen man auf den ersten Blick sieht, daß sie für die Rechnung ohne Bedeutung sind, indem sie sich gegenseitig soweit aufheben, daß durch ihre Fortlassung nur Abweichungen von der dritten Ordnung entstehen können. Wenn man sich die Mühe geben will, die dortigen Formeln vollständig auszuführen, so wird man bald sehen, daß die dort mit (II.) bezeichnete Schlussgleichung dadurch ungeändert

bleibt, wie wir ja auch in der vorstehenden vollständigen Entwicklung zu derselben Gleichung gelangt sind. Aber die Entwicklung selbst wird dadurch natürlich weitläufiger und weniger übersichtlich.

Holtzmann erwähnt ferner die Beobachtungen, welche Pambour an dem aus einer Locomotive austretenden Dampfe gemacht hat. Da er diese aber nicht als einen Beweis *gegen* meine Theorie anführt, sondern nur sagt, daß sie keinen Beweis *für* dieselbe liefern, so glaube ich darüber hinfortgehen zu dürfen.

Endlich sagt Holtzmann, daß nach meinen Formeln die specifische Wärme eines Gases von dem Drucke, unter welchem es steht, unabhängig seyn müßte, während Suerman und De la Roche und Bérard eine Abhängigkeit von dem Drucke beobachtet hätten. In dieser Beziehung muß ich zunächst daran erinnern, daß, wenn jene Beobachtungen wirklich streng richtig wären, sie noch nicht gegen den Grundsatz über die Aequivalenz von Wärme und Arbeit sprechen würden, sondern nur gegen die von mir gemachte Nebenannahme, daß ein permanentes Gas, wenn es sich bei constanter Temperatur ausdehnt, nur so viel Wärme verschluckt, als zu der *äußeren* Arbeit, die es dabei leistet, verbraucht wird.

Ferner ist es aber hinlänglich bekannt, wie unzuverlässig die Bestimmungen der specifischen Wärme der Gase überhaupt noch sind, und um so mehr die wenigen Beobachtungen, welche bisjetzt bei verschiedenem Drucke angestellt wurden. Ich konnte mich daher nicht veranlaßt sehen, wegen dieser Beobachtungen, obgleich sie mir schon bei der Abfassung meiner früheren Arbeit wohl bekannt waren, jene Nebenannahme aufzugeben, indem die anderen Gründe, welche *dafür* sprechen, daß sie in den von mir dort angegebenen Grenzen richtig sey, durch diesen *dagegen* sprechenden Grund durchaus nicht aufgewogen werden.