fläche eines Krystalles nicht gleich der Maximaldampfspannung des Krystalles ist.

Die Dampfspannung an der Oberfläche eines Krystalles hängt von der Beschaffenheit der Oberfläche ab. Ist ein Krystall unverletzt, so ist die Dampfspannung an der Oberfläche sehr bedeutend geringer, als wenn die Oberfläche irgend wie verändert worden ist.

Dorpat, den 10. November 1887.

**IX. Ueber einen allgemeinen qualitativen Satz für Zustandsänderungen nebst einigen sich anschliessenden Bemerkungen, insbesondere über nicht eindeutige Systeme¹⁾;
von Ferdinand Braun.**

(Aus den Göttinger Nachr. vom 7. Sept. 1887 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

1. Der Zustand eines Systems sei durch gewisse Grössen desselben eindeutig bestimmt. Es sei im stabilen Gleichgewicht für bestimmte Werthe der Variablen, und es sei durch continuirliche Aenderung derselben möglich, dass das System eine Reihe von stabilen Gleichgewichtszuständen continuirlich durchlaufe, d. h. der Art, dass mit einer unendlich kleinen Aenderung der einen Variablen im allgemeinen auch nur eine unendlich kleine Aenderung aller anderen im System vorkommenden Grössen verknüpft sei. Es sei ferner auch mit einer endlichen Aenderung einer Variablen eine endliche Aenderung derjenigen Grössen verknüpft, welche im speciellen Falle überhaupt mit der ersten (independenten) Variablen sich gleichzeitig ändern sollen. Geht man von einem dieser Gleichgewichtszustände aus und ändert eine Variable um eine sehr kleine Grösse, so wird sich ein neuer Gleichgewichtszustand herstellen. Es sind nun zwei verschiedene Arten von Systemen zu unterscheiden.

1) Den im Folgenden mitgetheilten Satz habe ich vor kurzem in der Zeitschrift für physikalische Chemie (1. p. 269) ohne Beweis publicirt und auf einige Fälle angewendet.

A. Erste Classe von Systemen. Es sind solche, bei denen eine endliche Zeit vergehen kann, bis sich die anderen Variablen in der Weise geändert haben, wie es der neue Gleichgewichtszustand verlangt. Von diesen sei zunächst die Rede. — Hat man eine unendlich kleine Aenderung einer Variablen willkürlich hervorgebracht und wartet nun die beim Uebergang in die neue Gleichgewichtslage von selbst eintretenden Aenderungen der Variablen ab, so können offenbar diese Werthänderungen nicht auf eine endliche Grösse anwachsen. Es würde sonst mit dieser Aenderung nach Voraussetzung auch eine endliche Aenderung der ersten Variablen bedingt sein, und es wäre überhaupt nicht möglich, einen dem Ausgangszustande unendlich benachbarten herzustellen, was gegen die vorausgesetzte Continuität verstiesse. Es seien $x, y, \dots, t$ die Variablen in einem ersten Gleichgewichtszustand. Man lasse alle bis auf zwei, z. B. x und y constant, ändere x willkürlich um die sehr kleine Grösse $+\xi$ und warte den neuen Gleichgewichtszustand ab. Während sich dieser herstellt, ändert sich x und y um resp. $\partial\xi$ und ∂y , und es lässt sich stets so einrichten, dass $\partial\xi/\partial y$ einen endlichen eindeutigen Werth hat (z. B. bei Bildung einer Lösung, wenn x etwa den Druck, y das Volumen der Lösung bedeutet, indem man die neu gebildete Schicht Lösung immer in der ganzen vorhandenen Flüssigkeit gleichförmig vertheilt denkt). Eine von selbst eintretende Aenderung von ξ sei bezeichnet als:

$$\delta\xi = \delta x = \frac{\partial\xi}{\partial y} \delta y.$$

Ich will beweisen, dass $\delta\xi$ immer das entgegengesetzte Zeichen von ξ haben muss; $\delta\xi$ und ξ sind dabei im allgemeinen von gleicher Grössenordnung, wie aus der Voraussetzung folgt.

δy sei positiv angenommen. Wäre nun $\partial\xi/\partial y$ auch positiv und constant, so würde das willkürlich hervorgebrachte $+\xi$ übergehen in $+(\xi + \delta\xi)$, und da andererseits auch $(\partial y/\partial\xi) \delta\xi$ constant positiv wäre, so würden die Aenderungen der Variablen von selber endliche Werthe erreichen. Folglich bleiben nur folgende Annahmen:

a) entweder $\partial\xi/\partial y$ ist nicht constant, sondern convergirt

schon für ein unendlich kleines Intervall dy gegen Null — dies verstösst gegen die angenommene Stetigkeit;

b) oder $\partial\xi/\partial y$ ist $= 0$. Dieser Fall — indifferenten Gleichgewichts — ist nach Annahme ausgeschlossen, d. h.

c) es bleibt nur die Möglichkeit, dass $\partial\xi/\partial y$ negativ ist. Daraus folgt, dass $\delta\xi$ negativ ist, wenn ξ positiv ist und umgekehrt, unabhängig vom Vorzeichen von δy , wie man sich leicht durch Wiederholung des Beweises überzeugt. In Worten: ist die willkürlich hervorgebrachte Aenderung der einen Variablen $+\xi$ und die von selbst eintretende der anderen $\pm\delta y$, so ist die von selbst eintretende der ersten Variablen $-\delta x$, d. h. der Uebergang in den neuen Gleichgewichtszustand ist immer der Art, dass diejenige willkürlich hervorgebrachte Aenderung der einen Variablen, welche den Uebergang veranlasst, bei dem Uebergang von selber ihrem absoluten Betrage nach abnimmt.

Ein stetig stabil veränderliches System ist also gleichzeitig ein sich selbst beruhigendes. Ich will es ein autostatisches (abgekürzt für das richtiger gebildete Wort autophistatisch) nennen.

Voraussetzung ist dabei, dass das System beim Uebergange sich selbst überlassen bleibe. Ist daher die Temperatur eine variirende Grösse, so muss die Aenderung adiabatisch gedacht werden.

2. Dieser Satz umfasst das Qualitative einer grossen Anzahl bekannter Erscheinungen und ist geeignet, neues zu liefern. Ich will es auf mehreres anwenden: Eis und Wasser seien bei 0° als das System gegeben; erhöht man den Druck um dp (die Temperatur bleibe constant), bringt man also eine willkürliche Aenderung des Volumens $-dv$ hervor, so muss von selber eintreten eine Volumenänderung $+\delta v$ (und eine Druckänderung $-\delta p$). Da Eis ein grösseres specifisches Volumen als Wasser hat, so muss Eis theilweise schmelzen. Umgekehrt bei Substanzen, die sich beim Schmelzen ausdehnen. Der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit fester Körper in Flüssigkeiten fällt unter denselben Gesichtspunkt. Substanzen, die durch zunehmenden Druck sich

stärker lösen, müssen unter diesem Drucke sich mit Contraction lösen; diejenigen, welche Dilatation bei der Lösung zeigen, müssen durch Drucksteigerung ausfallen.¹⁾ Das Gleiche gilt offenbar für Flüssigkeiten, welche nicht in jedem Verhältniss mischbar sind.

Ich will den Satz anwenden auf den Fall adiabatischer Aenderungen. Eine gesättigte Lösung eines Salzes sei in Berührung mit dem Salze selber. Erhöht man die Temperatur um dt und lässt den neuen Gleichgewichtszustand eintreten, so muss, wenn neues Salz in Lösung tritt, dieses Wärme verbrauchen, das Gleiche muss gelten, wenn Salz ausfällt; d. h. Substanzen, deren Löslichkeit mit der Temperatur steigt, verbrauchen beim Eintritt in die fast gesättigte Lösung Wärme (negative Lösungswärme), diejenigen, deren Löslichkeit fällt, lösen sich unter Entwicklung von Wärme²⁾

1) F. Braun, Wied. Ann. 30. p. 250. 1887. Vgl. auch die von Spring und van't Hoff beschriebene Zersetzung durch Druck, welche auch als Lösungserscheinungen betrachtet werden kann. Zeitschrift f. phys. Chemie 1. p. 227. 1887.

2) Diesen Satz hielt ich, als ich die eingangs erwähnte Notiz für die „Zeitschr. f. phys. Chem.“ schrieb, für neu; ich ersah erst später bei genauerer Durchsicht der Litteratur, dass er schon 1884 von Hrn. Le Chatelier (Compt. rend. 99. p. 788. 1884) ausgesprochen wurde. Er bildet augenblicklich den Gegenstand einer Debatte unter französischen Gelehrten. Ich weiss nicht, ob er von Hrn. Le Chatelier, der zwar auch (Compt. rend. 104. p. 679. 1887) die Wärme bei Bildung einer gesättigten Lösung untersucht (aber aus Salz und Wasser), so präcisirt worden ist, wie ich oben gethan habe, dass er sich nämlich nur auf die Wärmetönungen bei Eintritt in eine fast schon gesättigte Lösung bezieht. — Im citirten Aufsätze vom Jahre 1884 stellt Hr. Le Chatelier, wie ich bei dieser Gelegenheit fand, für „Systeme in chemisch-stabilem Gleichgewicht“ einen dem von mir ausgesprochenem Satze fast gleichlautenden auf. Doch finde ich weder eine scharfe Abgrenzung seiner Gültigkeitsbedingungen, noch einen Beweis desselben, und so wird bei fast gleichem Wortlaut doch der Inhalt, den Hr. Le Chatelier seinem Satze beimisst, ein ganz anderer. Dies erhellt am besten aus den Anwendungen, welche Hr. Le Chatelier gibt. Die meisten Beispiele sind chemischer Natur. Dagegen sollen unter seinen Satz auch fallen: Fortleitung der Wärme von einer stärker erhitzten Stelle aus, Aenderungen der Concentration durch Diffusion, Transport von Metall von einem Punkt einer Lamelle, die in eine Lösung eines Salzes des Metalles taucht, zu einem anderen Punkt, Erniedrigung des Schmelzpunktes einer Legirung oder einer Mi-

(Die Grössen λ und η meiner oben citirten Abhandlung sind daher immer von entgegengesetzten Zeichen; das Vorzeichen von ε ist lediglich durch das von ν bestimmt.)¹⁾

Bei einer Kette ist die Potentialdifferenz an den Polen mit der Temperatur derselben eindeutig verknüpft. Erhöht man die letztere, und entsteht dadurch eine Aenderung der Potentialdifferenz, d. h. ein Ladungsstrom, so muss umgekehrt der Ladungsstrom Temperaturabnahme der Zelle bewirken, d. h. ist er dem ursprünglichen Kettenstrom gleichgerichtet (mit steigender Temperatur zunehmende electromotorische Kraft), so muss die Kette durch einen solchen Strom abgekühlt werden. Umgekehrt, wenn die electromotorische Kraft abnimmt mit steigender Temperatur. Dies ist das Qualitative des v. Helmholtz'schen Satzes.²⁾ — Ganz ebenso folgt die Temperaturänderung ungleich erwärmter metallischer Leiter (Peltier- und Thomsons effect). Denkt man sich die beiden Platten eines aus zwei verschiedenen Metallen bestehenden Condensators mitsammt den Verbindungsdrähten (ohne Aenderung der Capacität) erwärmt, so entspricht der hierbei entstehende Ladungsstrom der thermoelectrischen Kraft an den Löthstellen, — die Wärme, welche er im System entwickelt oder verbraucht, der Peltier'schen Wärme. Wird nur die Contactstelle erwärmt, die Temperatur der Condensatorplatten aber ungeändert gelassen, so entspricht die Ladung den thermoelectrischen Kräften an den Löthstellen und den im Inneren der gleichartigen Metalle auftretenden, die Wärme dem Peltier- und Thomsons effect. Da

schung von Salzen während der fortschreitenden Erstarrung. — Eine präcisere Formulirung, gleichfalls ohne Beweis, findet sich bei Ostwald, Allg. Chem. 2. p. 736. Aber auch die dort angeführten Beispiele sind nicht alle zutreffend.

1) Auch die von Sorret entdeckte Thermodiffusion muss sich diesem Satz fügen. In einer überall gleich concentrirten Lösung entsteht ein Diffusionsstrom, sobald die Temperatur nicht mehr constant ist. Bewirkt ein Einwandern von Salztheilchen eine Temperaturniedrigung (und Auswandern Temperaturzunahme), so wird die wärmere Stelle salzreicher; dies ist der von Sorret beobachtete Fall. Ein umgekehrter Diffusionsstrom muss eintreten, wenn die Wärmetönungen ihr Zeichen ändern.

2) v. Helmholtz, Ges. Abhandlungen 2. p. 962.

sich beide, wenn die thermoelectrische Kraft als Temperaturfunction bekannt ist, trennen lassen, so würden derartige Versuche eine Entscheidung der Frage herbeiführen können, ob die Aenderungen, welche die Contactelectricität mit der Temperatur erfährt, nur abhängig sind von den sich berührenden Metallen oder auch von dem Zwischenmittel des Condensators.

Dass der Satz aber nur mit Vorsicht anzuwenden ist, dafür möge das folgende Beispiel dienen. Durch Druckänderung entsteht in hemimorphen Krystallen, wie bekannt, eine electricische Ladung von gewisser Potentialdifferenz und umgekehrt durch electricische Ladung eine Druckdifferenz. Beide sind in der Weise miteinander verknüpft, dass, wenn durch Druckerhöhung eine in festgesetzter Richtung gerechnete Potentialdifferenz $+p$ entsteht, eine derartige Ladung $+p$ umgekehrt eine Druckabnahme herbeiführt. Man könnte daher versucht sein, auch diese Erscheinung aus dem Satze abzuleiten. Dies ist aber nur zulässig, wenn bewiesen ist, dass Druck und Ladung eindeutig miteinander verknüpft sind, d. h. dass, wenn die eine Grösse sich ändert, im neuen Gleichgewichtszustande auch der anderen nur ein einziger Werth zukommen kann. Anwendbar würde der Satz also dann, wenn nachgewiesen wäre, dass eine Platte eines hemimorphen Krystalles, welche in passender Richtung geschnitten (und vielleicht mit Belegungen versehen ist), auf denselben für einen jeden gegebenen Druck nur je einen einzigen, von Null im allgemeinen verschiedenen Werth der Potentialdifferenz als Gleichgewichtszustand zulässt. Diese Bedingung war bei den vorher erwähnten Beispielen erfüllt, und, da wohl alle festen Körper Leiter der Electricität sind, hat er auch für diese wahrscheinlich Geltung. — Nachdem Riecke¹⁾ vor kurzem gezeigt hat, dass, wenn man für hinreichende Isolation sorgt, jedem hemimorphen Krystall bei einer gegebenen Temperatur eine bestimmte dauernde Electricisirung zukommt, kann der Satz auf diese Erscheinung und die reciproke angewandt werden.

1) Riecke, Gött. Nachr. Nr. 7. 1887.

Anwendbar ist derselbe daher z. B. wieder auf folgenden Fall. Aendert sich durch den Druck die electromotorische Kraft eines galvanischen Elementes, d. h. entsteht ein Ladungsstrom, so muss derselbe umgekehrt solche Processe herbeiführen, welche eine Volumenabnahme bewirken.¹⁾ Dieser Schluss ist schon auf anderem Wege gezogen worden.

Auch wenn in metallischen Leitern durch Druckerhöhung (Volumenverkleinerung) eine Aenderung der electricen Spannungsdifferenz entstände, so müsste umgekehrt ein derartiger Ladungsstrom eine Volumenvergrösserung bewirken. Man wird kaum bezweifeln können, dass das erstere der Fall ist. Die Eigenschaften dauernd gehärteter Metalle müssen continuirlich durch diejenigen temporär verdichteter zu denjenigen der Metalle im natürlichen Zustande (wie er etwa durch Erstarren der geschmolzenen Stoffe oder durch electrolytisches Niederschlagen entsteht) übergehen. Wollte man nun auch annehmen, dass zwei Metalle desselben chemischen Stoffes in verschiedenen physikalischen Zuständen bei einer Temperatur keine electriche Spannungsdifferenz besässen, so würde dies doch nicht mehr für eine andere gelten, da bekannt ist, dass dieselben Thermoströme geben. Daraus folgt: Erhöht man in einem Condensator aus zwei verschiedenen Metallplatten (ohne Aenderung der Capacität) den Druck auf das Ganze, so wird sich die Ladung ändern. Ebenso wenn man von zwei gleichen Metallplatten die eine derselben Druckkräften unterwirft. Je näher man die Platten von Anfang an bringt, d. h. je grösser die Capacität ist, desto grösser wird die bewegte Electricitätsmenge. Auch wenn

1) Ein Element $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 \text{ gesättigt} | \text{ZnSO}_4 \text{ ges.} + 8 \text{ Vol. H}_2\text{O} | \text{Zn}$ zeigte bei Druckerhöhung um einige hundert Atmosphären regelmässige Zunahme der electromotorischen Kraft; sie liess sich leicht auf das 1,45-fache ihres Werthes bei Atmosphärendruck bringen. Ein Strom, welcher in der Richtung des Kettenstromes geht, muss also Volumabnahme herbeiführen, wie das auch der Fall ist. Eine quantitative Verfolgung dieser Thatsache würde auch entscheiden lassen, ob und wie sich die electrolytische Ueberführung mit dem Druck ändert. Nach der F. Kohlrausch'schen Theorie des Widerstandes der Lösungen wären damit vielleicht die von J. Fink nachgewiesenen Aenderungen dieser Grösse durch den Druck erklärbar (Wied. Ann. 26. p. 481. 1885).

sich dieselben berühren, d. h. der Kreis geschlossen ist, muss der Strom noch entstehen; er wird sich aber nach dem umgekehrten Verhältniss des Widerstandes der Contactstelle der Platten zu dem Widerstand der übrigen Leitung zwischen den beiden ihm offenstehenden Wegen vertheilen. Dieser Strom kann nicht dauernd sein, da sein Aequivalent nur in äusserer Arbeit gesucht werden kann und solche, den Bedingungen des Versuches zufolge, offenbar nicht dauernd zugeführt werden kann. Er kann daher nur als vorübergehender (Ladungsstrom) auftreten. Wenn ein solcher Strom aber durch Druckänderungen in Metallen, d. h. durch die damit hervorgebrachten raschen Volumenänderungen entsteht, so liegt kein Grund vor, warum nicht jede derartige Volumenänderung von einem solchen begleitet sein soll. Bei der Erregung der flüchtigen Ströme, welche durch Aneinanderlegen eines heissen und eines kalten Metalles entstehen, könnte dieser Umstand mitspielen.

Endlich möchte ich noch auf einen zur Zeit gerade interessirenden Fall hinweisen. Durch bekannte Versuche ist nachgewiesen, dass der Widerstand vieler Metalle sich im Magnetfeld ändert. Insbesondere hat Hr. Goldhammer¹⁾ die Resultate anderer Forscher erweitert und gelangt zu dem Schlusse, dass bei allen Metallen (sofern überhaupt die Aenderung beobachtbar ist) der Widerstand in der Richtung der magnetischen Kraftlinien zunehme; in der dazu senkrechten Richtung nimmt er nur in diamagnetischen Metallen zu; in magnetischen nimmt er ab. — Denkt man sich nun die folgende Versuchsanordnung: Eine constante electromotorische Kraft schickt einen Strom durch ein Solenoid und eine Anzahl Metalldrähte, welche sich im Magnetfelde des Solenoids befinden. Alle Drähte seien aus dem gleichen Material, und das Ganze sei auf constanter Temperatur gehalten. Verschiebt man die Drähte von Stellen kleinerer zu Stellen grösserer magnetischer Feldstärke, so ändert sich die Stromstärke. Für die diamagnetischen Metalle ist nach den Erfahrungsresultaten das System offenbar immer ein

¹⁾ Goldhammer, Wied. Ann. 31. p. 360. 1887.

autostatisches — Verschiebung zu Stellen stärkerer magnetischer Kraft bewirkt Abnahme der Stromstärke, d. h. Abnahme der Feldintensität. Für magnetische Metalle lassen sich aber Bedingungen herstellen, wo, nach den angeführten Beobachtungen, das Entgegengesetzte eintreten würde. Wenn also auch in diesem Falle das System ein autostatisches ist (und ich sehe keinen Grund, der dagegen spräche), so müsste noch eine neue Wirkung vorhanden sein. Ueberlegt man, was für Aenderungen möglich sind, so scheint mir nur eine Annahme übrig zu bleiben, nämlich die, dass der Widerstand magnetisirbarer Metalle mit steigender Stromstärke zunehmen müsse. Da diese Aenderung im gleichen Sinne geht, wie die durch die zunehmende Joule'sche Erwärmung bedingte, so wird es nicht ganz leicht sein, eine solche kleine Aenderung einwurfsfrei nachzuweisen.

B) Eine zweite Classe von Systemen sind diejenigen, bei welchen es nicht möglich ist, eine Variable zu ändern, ohne dass nicht auch gleichzeitig sich mindestens eine andere mit änderte. In vielen Fällen mag man sich vorstellen können, dass sie sich von der zuerst besprochenen Kategorie nur durch die Grösse des Zeitintervalles unterscheiden; z. B. liesse sich bei einem starren Körper plötzlich der auf ihm lastende Druck ändern, während sein Volum im ersten Moment ungeändert gedacht werden kann. Sofern man aber die gewöhnlichen mechanischen Eigenschaften dieser Körper (Beziehung zwischen Volum und Druck, Zug und Länge etc.) in Betracht zieht, ergiebt der obige Satz nichts, was nicht schon durch die einfachsten Grundsätze der Mechanik ausgesprochen wäre. Fruchtbar erweist er sich nur, wenn man entweder andere Eigenschaften (wie Magnetisirbarkeit) heranzieht, oder wenn man die Temperatur eine Variable sein lässt. Dann aber können diese Systeme ähnlich wie die der ersten Classe behandelt werden. Es folgt z. B.: Denkt man sich einen Körper, der anfangs unter einem Drucke p steht, um $+dt$ erwärmt, sein Volum aber constant erhalten (sodass p in p' übergeht) und dann plötzlich den Druck p wiederhergestellt, so muss dt stets abnehmen, d. h. Abkühlung eintreten. Denn eine Aenderung muss es, der Voraussetzung

nach, erfahren, da es sich mit Aenderung des Volums ändern soll. Würde es aber zunehmen bei der jetzt gegebenen Möglichkeit der freien Volumänderung, so würde diese letztere im Sinne der zunehmenden Temperatur weitergehen, diese wieder die Temperatur im gleichen Sinne ändern — und so würden wieder genau die in § 1 gezogenen Schlüsse gelten. Körper also, welche sich beim Erwärmen ausdehnen, ($p' > p$) kühlen sich bei adiabatischer Ausdehnung ab; solche, welche sich zusammenziehen ($p' < p$), kühlen sich bei adiabatischer Zusammenziehung ab, d. h. erwärmen sich bei adiabatischer Ausdehnung. — Wird die ganze, sehr kleine Aenderung von p bei diesem Vorgange (also $p' - p$) mit ∂p bezeichnet, die zugehörige Temperaturänderung mit ∂t , so hat $\partial p / \partial t$ einen bestimmten Zahlenwerth, wenn derselbe auch dem während des tumultuarischen Vorganges geltenden nicht gleich sein wird.

3. Schwierigkeiten entstehen, wenn das System nicht eindeutig ist. Das würde in dem gerade erwähnten Beispiele eintreten, sobald dauernde Deformation oder elastische Nachwirkung sich geltend macht. So lange die Differentialquotienten der Variablen dasselbe Vorzeichen behalten, wie in dem analog gebildeten eindeutigen System (also hier einem ideal elastischen Körper), so lange bleibt auch der qualitative Satz gültig. Schliesst man die Betrachtungen an einen solchen idealen Fall an, so lässt sich auch folgern, in welcher Richtung für den reellen Fall die Abweichungen vom idealen liegen müssen. Ich will dies an dem angezogenen Beispiele (thermischer Effect der Dehnung eines Drahtes) durchführen. Die Differentiale für den idealen Fall seien durch grosse Buchstaben, für den reellen durch kleine bezeichnet. Dann ist:

$$\Delta t = \frac{Dt}{Dp} \Delta p, \quad \delta t = \frac{\partial t}{\partial p} \delta p.$$

Macht man $\Delta p = \delta p$, so ist:

$$\frac{\Delta t}{\delta t} = \frac{Dt/Dp}{\partial t/\partial p}.$$

Dem Dt entspricht ein bestimmter Werth Dp ; dies wird nicht mehr für die Beziehungen zwischen ∂t und ∂p gelten. Beachtet man aber, dass:

$$\partial t / \partial p = \frac{\partial t / \partial v}{\partial p / \partial v}$$

ist, so wird nach den Eigenschaften der elastischen Nachwirkung, wenigstens sehr nahezu, $\partial t / \partial v = Dt / Dv^1$); dagegen $\partial p / \partial v < Dp / Dv$ sein. Bezeichnet daher α einen echten Bruch, definirt aus $\partial p / \partial v = \alpha Dp / Dv$, so wird $(Dt / Dp) / (\partial t / \partial p) = \alpha = \Delta t / \delta t$ oder $\delta t = 1 / \alpha \cdot \Delta t$, d. h. die adiabatische Temperaturänderung für einen nachgebenden Körper ist grösser als die für den ideal elastischen Körper nach der Thermodynamik ausgerechnete.

Dies Verhalten spricht sich thatsächlich in den Resultaten Joule's über den Gegenstand aus. Ich setze zum Beweise die Zahlen her.²⁾

	Versuch.	Theorie.
Eisen	-0,115° C.	-0,110° C.
„	-0,124 „	-0,110 „
„	-0,101 „	-0,107 „
Harter Stahl .	-0,162 „	-0,125 „
Gusseisen . .	-0,160 „	-0,112 „
Kupfer	-0,174 „	-0,154 „
Messing	-0,053 „	-0,040 „
„	-0,076 „	-0,055 „
Guttapercha .	-0,028 „	-0,031 „
„	-0,052 „	-0,066 „

Die für Guttapercha angegebenen Versuchszahlen hält Joule für nicht so zuverlässig³⁾; das gleiche gilt in noch höherem Maasse für die bei Hölzern gefundenen Effecte⁴⁾, bei welchen Joule eine Correction von 25 Proc. der direct beobachteten Zahlen anbringt. Ich lasse sie deshalb weg, bemerke aber, dass Joule in den drei in Betracht kommenden Fällen kleinere Werthe angibt, als die Theorie verlangt (entgegengesetzt dem Verhalten der Metalle).

4. Aus den Betrachtungen der mechanischen Wärmetheorie scheint mir der gleiche Schluss nicht erlaubt. Sobald die Bedingungen der Reversibilität nicht mehr erfüllt sind, fällt auch die Berechtigung der Rechnung in der üblichen

1) Vgl. Graetz, Wied. Ann. **28**. p. 354. 1886.

2) Joule, Phil. Trans. **149**. p. 119. 1859. Cf. auch l. c. p. 100.

3) Joule, l. c. p. 101.

4) Joule, l. c. p. 118.

Form weg, und man muss, um zu sicheren Schlüssen zu gelangen, einen ganzen dem Carnot'schen Process analog gebildeten, verfolgen. Construiert man einen solchen, der von zwei Isothermen T und T' und zwei Adiabaten begrenzt ist, so wird zunächst für den idealen Fall:

$$Q - Q' = \mu (T - T') = \frac{1}{J} F_1,$$

wenn F_1 die vom System nach aussen abgegebene Arbeit bedeutet, $T > T'$ ist und J, Q, Q', μ bekannte Bedeutungen haben. Nimmt man nun den reellen Fall (wie man ihn aus dem idealen schon durch Verlängerung der Zeiten erhalten könnte), so kann man immer bewirken, dass dieselben Wärmemengen bei denselben Temperaturen aufgenommen, resp. abgegeben werden, wie im idealen Fall. Auch der Uebergang von T auf T' längs einer Adiabaten ist möglich. Will man aber von T' adiabatisch den Körper nach dem Anfangszustande (p, v, T) zurückführen, so wird er jetzt beim anfänglichen p sicher nicht den Anfangswerth von v und höchst wahrscheinlich auch nicht den von T haben. Die ganze Form der Arbeitsfläche wird sich gegenüber dem idealen Falle geändert haben, und was man zunächst schliessen kann, ist nur, dass die vom System geleistete äussere Arbeit F_2 kleiner ist als F_1 . Daher ist:

$$J(Q - Q') = F_2 + U,$$

wo U eine innere Energie, die im Körper zurückbleibt, bedeutet. Ist nur elastische Nachwirkung vorhanden, d. h. kommt der Körper, wenn auch erst nach sehr langer Zeit, in seinen Anfangszustand zurück (wobei angenommen wird, dass dann bei gleicher Länge wie zu Anfang auch seine innere Energie wieder diejenige des Anfangszustandes sei, was nicht allgemein gültig ist, wie die Uebereinanderlagerung von Nachwirkungen zeigt¹⁾), und denkt man ihn während dieser ganzen Zeit adiabatisch umhüllt, so muss auch die ganze äussere Arbeit dieselbe sein, wie im ersten Falle. Die ganze Grösse U ist dann in äussere Arbeit verwandelt. Aber es ist zunächst noch unentschieden, ob diese entsteht, indem

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 158. p. 372. 1876.

der Draht sich abkühlt, oder ob nicht U , wenigstens zum grössten Theil, was ich für das wahrscheinlichste halte, eine innere potentielle Energie (der Lage) ist, welche frei verwandelbarer Arbeit gleichwerthig ist. Eine Entscheidung durch directe Versuche scheint ausgeschlossen; indirect läge eine Möglichkeit dadurch vor, dass ein im Zustande elastischer Nachwirkung befindliches Metall gegen ein gleiches im gewöhnlichen Zustand in der Lösung eines Salzes des betreffenden Metalles electromotorisch wirksam sein müsste. Und zwar müsste das im Zustande der Nachwirkung befindliche der negative Pol des Elementes sein. Denn indem sich in einem so hergestellten geschlossenen Stromkreise dieses Metall auflöst und in gewöhnlichem Zustande auf der andern Electrode abscheidet, würde diese innere mechanische Arbeitsfähigkeit in die electriche Energie des Stromkreises umgesetzt. Bezeichnet U die in einer 2 g Wasserstoff electrochemisch äquivalenten Metallmenge durch elastische Nachwirkung aufgespeicherte innere Arbeit, welche sich als das Product von Spannung und Verlängerung durch Nachwirkung ausdrückt, und JU die ihr äquivalente Wärmemenge in Grammcalthorien, so wäre die electromotorische Kraft e , bezogen auf Daniell = 100, angenähert:

$$e = \frac{1}{500} \cdot \frac{U^1}{J} = \frac{1}{500} \cdot \frac{U}{41,6 \cdot 10^6}$$

oder, wenn man die electrochemische Electricitätseinheit gleich 193 000 Coulomb annimmt:

$$e = \frac{U}{193} \cdot 10^{-10} \text{ Volt};$$

und U selber wird:

$$U = \frac{A \cdot P \cdot v}{m} \cdot 1000 \cdot 981 [\text{GC}^2\text{S}^{-2}],$$

wenn A das electrochemische Aequivalent des Metalles, P die Spannung im Kilogrammgewicht pro Quadratmillimeter, v die Verlängerung in Centimetern durch elastische Nachwirkung, welche unter der Spannung P sich wieder ausgleicht, m die Masse des Drahtes bedeutet.

1) Vgl. F. Braun, Wied. Ann. 16. p. 562. 1882.

Es sei P gleich derjenigen Spannung genommen, welche einen Draht von 1 m Länge temporär um 1 mm verlängert, v sei gleichfalls = 1 mm gesetzt, so wird für:

Kupfer.	Silber.
$P = 12$ Kilogrammgewicht	$P = 7,4$ Kilogrammgewicht
$v = 0,1$ cm	$v = 0,1$ cm
$A = 64$ g	$A = 216$ g
$m = 8,9$ g	$m = 10,3$ g
$e = 4,5$ Mikrovolt.	$e = 7,9$ Mikrovolt.

Diese Kräfte wären an und für sich noch mit voller Sicherheit zu beobachten, wenn nicht die bekannten anderen Schwierigkeiten kämen. Indessen sind auch die Deformationen klein angenommen und bei Torsion, wo die Energie der Volumeinheit in den Oberflächenschichten noch dazu grösser ist, als im Inneren des Drahtes, könnte sich die Erscheinung wohl am leichtesten nachweisen lassen.

5. Ausserordentlich viel grössere Aenderungen des inneren Arbeitsvermögens muss man in sehr dünn abgeschiedenen Schichten von Metallen oder Electrolyten annehmen, wenn man die von Oberbeck¹⁾ kürzlich gemessenen electromotorischen Kräfte dünner Metallüberzüge oder das von mir früher gelegentlich²⁾ beobachtete langsame Anwachsen der Kraft einer Kette $\text{Pb} \mid \text{Pb Br}_2 \mid \text{Br} \mid \text{Pt}$ daraus erklären will. In beiden Fällen verhält sich die dickere Schicht wie der negative Kettenpol, die freie Energie der Gewichtseinheit müsste in ihr grösser sein als in der dünnen Schicht. Ob Aenderungen der mechanischen Arbeitsfähigkeit von so enormer Grösse, wie sie zur Erklärung dieser Beobachtungen erforderlich wären, denkbar sind, scheint mir fraglich, und ich glaube, man wird auf die Analogie mit katalytischen Erscheinungen, welche ich früher betonte, zurückgreifen müssen.

6. Ich komme nochmals kurz auf die elastische Nachwirkung zurück. Man denke sich einen Draht fortwährend adiabatisch umhüllt. Dehnt man denselben, hält ihn dann längere Zeit auf constanter Spannung, sodass er elastische Nachwirkung annimmt, lässt nun die Spannung wieder auf

1) Oberbeck, Wied. Ann. 31. p. 337. 1887.

2) Braun, Wied. Ann. 17. p. 602. 1882.

die Anfangsspannung fallen und schliesslich bei dieser die elastische Nachwirkung wieder verschwinden, so hat der den Zustand des Körpers repräsentirende Punkt (p, v) beinahe eine geschlossene Curve durchlaufen. Vollständig geschlossen ist sie aus dem folgenden Grunde nicht. Das System hat, wie eine graphische Darstellung zeigt, Arbeit consumirt (von aussen aufgenommen), folglich muss die Endtemperatur höher sein als die Anfangstemperatur. Auch wenn die elastische Nachwirkungsdeformation schon während des Wechsels der Spannungen eintritt, wird noch das gleiche gelten. Dies ist die Erklärung für die von Villari¹⁾ beobachtete Erscheinung, wonach Kautschuk nach raschem Ausziehen und Wiederabspannen eine Temperaturerhöhung zeigt. Bei seinen Versuchen war auch dauernde Deformation entstanden. Dass diese aber nicht der hauptsächlichste Grund für die Erscheinung ist, geht daraus hervor, dass eine rasche Wiederholung des An- und Abspannens, wo sich bald immer wieder — bis auf die Temperaturänderung — derselbe Anfangszustand einstellen wird, die Temperaturerhöhung wächst. — Auch Metalle, welche ja einen anderen thermischen Effect beim Ausziehen ergeben, müssen sich ebenso verhalten wie Kautschuk, d. h. sich erwärmen.

7. Im Vorstehenden ist immer die Annahme gemacht, dass die Aenderungen continuirlich erfolgen, und die Continuität ist in der bekannten Weise dadurch definirt worden, dass mit einer unendlich kleinen Aenderung der einen Variablen auch nur eine unendlich kleine Aenderung aller anderen verknüpft sei. Es fragt sich: innerhalb welcher Grenzen kann bei einem System von continuirlichen Aenderungen gesprochen werden, d. h. also auch, innerhalb welcher Grenzen sind obige Sätze anwendbar? Diese Frage tritt sehr häufig auf, und speciell in der mechanischen Wärmetheorie macht es sich oft geltend, dass z. B. mit einer sehr kleinen Temperaturänderung (die wir praktisch schon als mit einer in Formeln auftretenden unendlich kleinen unbedenklich identificirbar betrachten, weil sie an der Grenze des Messbaren

1) Villari, Pogg. Ann. **144**. p. 274. 1872.

liegt) eine Aenderung einer anderen Variablen, z. B. des Druckes, verknüpft ist, welche wir in anderen Fällen nicht als dem unendlich kleinen hinreichend nahestehend ansehen (z. B. 1 Atmosphäre).

Was die Rechnung verlangt, ist lediglich das Folgende: Sei $f(x, y) = z$ eine Function der Variablen x, y ; die nothwendige und ausreichende Bedingung, um eine Aenderung dx als unendlich klein ansehen zu dürfen, ist die, dass:

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial f(x + dx, y)}{\partial y} \quad \text{und:} \quad \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial f(x + dx, y)}{\partial x}$$

ist. Dies ist aber stets in demjenigen Gebiete der Fall, in welchem mit einem für die gewünschte Genauigkeit ausreichenden Maasse die ganze Aenderung der Function als lineare Function der Aenderungen der Variablen dargestellt werden kann. — Wie weit dieses Gebiet reicht, hängt also ab 1) von dem speciellen Fall; 2) von der gewünschten Genauigkeit; z. B. würde für die Beziehungen einer adiabatischen Temperatur- und Druckänderung von Wasser bei 0° und einer verlangten Genauigkeit von 1 Proc., wenn das Gebiet rechtwinklig begrenzt werden soll, das Folgende gelten:

Es sei $z = v$ (Volum); $x = t$; $y = p$ genommen.

a) Nach den von F. Kohlrausch aus den Messungen der verschiedenen Beobachter zusammengestellten Zahlen ist die Aenderung der Dichte:

$$\begin{aligned} &\text{von } 0^\circ \text{ auf } 1^\circ = 0,000\,05; \\ &\text{,, } 1^\circ \text{ ,, } 2^\circ = 0,000\,04. \end{aligned}$$

Berechnet man hieraus eine Interpolationsgleichung zweiten Grades, so folgt: In der t -Axe geht das Gebiet von 0 bis $0,11^\circ$ C.

b) Andererseits ist $\partial v / \partial p = -mv$. Setzt man m constant, so ergibt sich für 10 Atmosphären Druck eine Aenderung des Volums, welche von derjenigen, die sich berechnet, wenn man m als vom Druck abhängig einführt (unter Annahme linearer Abhängigkeit aus den Caillietet'schen Beobachtungen)¹⁾, um weniger als 0,04 Proc. abweicht. Dass v von p abhängig ist, kommt nach den gestellten Bedingungen

1) Vgl. Wüllner, Lehrbuch. 4. Aufl. 1. p. 274 ff.

noch nicht in Betracht. Nach dieser Richtung wäre also eine Aenderung von 10 Atmosphären noch als unendlich klein anzusehen.

c) Es fragt sich noch, wie $\partial^2 v / \partial t \partial p$ sich verhält, und ob nicht vielleicht durch seinen Werth eine Beschränkung des Gebietes eintritt. — Nach Grassi nimmt die Compressibilität des Wassers für Fortgang von 0° auf $1,5^\circ$ ab um rund 2 Proc., daher für $0,7^\circ$ um 1 Proc. Es tritt dadurch keine weitere Verengerung des Gebietes in der Richtung der Temperaturaxe ein.

Das Resultat wäre also, dass bei der verlangten Genauigkeit von 1 Proc. eine Temperaturzunahme von nur $0,11^\circ$ C., dagegen eine Druckzunahme von mindestens 10 Atmosphären als unendlich kleine Aenderungen betrachtet werden können. (Die Bedingung b) allein würde etwa 200 Atmosphären zulassen.)

Das Gebiet ändert sich von Fall zu Fall; für Quecksilber z. B. würde es in der Richtung der Temperaturaxe weit grösser sein, vielleicht dürften Aenderungen von mehreren Graden dort noch als unendlich klein betrachtet werden.

X. *Experimentaluntersuchung* *über das Refraktionsvermögen der Flüssigkeiten* *zwischen sehr entfernten Temperaturgrenzen;* *von E. Ketteler.*¹⁾

(Hierzu Taf. III Fig. 3–6.)

I. Methode und Apparat.

1. Vorbemerkungen. Da die Versuche Wüllner's und Rühlmann's und dann insbesondere neuere Versuche der Herren Knops und Weegmann beweisen, dass die sämtlichen einconstantigen Ausdrücke, welche man bisher für die Beziehung zwischen Brechungsexponent (n) und Dich-

¹⁾ Vorgetragen in der phys. Section der 60. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wiesbaden 1887.