Dies ist die nämliche Gleichung, welche Clausius in der Wärmetheorie für die dissipativen Kreisprocesse aufgestellt hat.

Hiemit ist der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie zurückgeführt auf ein allgemeines Princip der Dynamik. *Was wir in der Thermodynamik den zweiten Hauptsatz nennen, ist in der Dynamik nichts anderes, als das Hamilton'sche Princip, das nämliche Princip, das in mehreren Theilen der mathematischen Physik schon bisher vielfache Anwendung fand.*

IX. Ueber die Constanten der Gase; von Simon Šubic,

Professor an der Universität zu Graz.

1. Die Expansivkraft der Gase.

Nach der Theorie der Gase bewegen sich die Gasmoleküle in gerader Linie mit constanter Geschwindigkeit fort bis sie gegen andere Gasmoleküle oder gegen die Wände des Gefäßes, in welchem das Gas eingeschlossen ist, stoßen. Neben dieser fortschreitenden Bewegung hat zuerst Clausius auch eine rotirende Bewegung der Moleküle, sowie Vibrationen der Atome im Molekül angenommen und sie „Bewegungen der Bestandtheile“ genannt. Die fortschreitende Bewegung der ganzen Moleküle und die Bewegungen der Bestandtheile stehen nach Clausius bei einem bestimmten Gase im Beharrungszustande seiner Molecularbewegung in einem constanten Verhältnisse zu einander. Wenn sich ein Beharrungszustand hergestellt hat, in welchem dieses constante Verhältniß erreicht erscheint, so kann man nach Clausius die bei den einzelnen Stößen vorkommenden Unregelmäßigkeiten vernachlässigen

und annehmen, daß die Molecüle in Bezug auf die fortschreitende Bewegung den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen folgen.

Bei der Ableitung der Abhängigkeit der Expansivkraft der Gase von dem Volumen und der Temperatur der Gasmasse, werden nun verschiedene Vereinfachungen der Untersuchung zu Grunde gelegt. Seit Clausius die Bewegungen der Bestandtheile nachgewiesen hat, genügen die von Krönig eingeführten Vereinfachungen nicht mehr, sondern es muß erst über den Einfluß der Bewegungen der Bestandtheile entschieden werden, und Clausius hat aus seinen Betrachtungen gefolgert, daß die Erklärung der Expansivkraft, wie sie Krönig gegeben hat, durch das Hinzukommen der anderen Bewegungen keine wesentliche Aenderung erleidet. Bei der Ableitung der Expansivkraft der Gase ist auch von der Bewegung der Bestandtheile nirgends die Rede.

Aus diesem Grunde dürfte eine einfache Methode der Ableitung der Expansivkraft der Gase am Platze seyn, bei welcher über den Einfluß der Bewegungen der Bestandtheile keine Annahme nöthig erscheint. Diese Methode besteht darin, die Expansivkraft der Gase aus dem hydrodynamischen Drucke einer Flüssigkeit abzuleiten.

Nach Clausius haben im flüssigen Zustande die Molecüle keine bestimmte Gleichgewichtslage, sie können sich um ihren Schwerpunct ganz herumdrehen, und auch der Schwerpunct kann sich ganz aus seiner Lage fortbewegen, daher findet in einer Flüssigkeit eine schwingende, wälzende und fortschreitende Bewegung der Molecüle statt. In einer Flüssigkeit, deren Masse in fortschreitender Bewegung begriffen ist, haben also die Molecüle außer der fortschreitenden Bewegung auch wohl alle möglichen Bewegungen ihrer Bestandtheile an sich.

Bezeichnet man mit B die Größe einer von der strömenden Flüssigkeit senkrecht getroffenen Wandfläche, mit s das specifische Gewicht, mit u die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Flüssigkeit und mit g die

Acceleration der Schwere, so erleidet die fixe Wandfläche den hydrodynamischen Druck

$$D = Bs \cdot \frac{u^2}{2g}.$$

Wenn nun in einer Gasmasse, die in einem Gefäße eingeschlossen ist, der Beharrungszustand eintritt, wobei in der ganzen Masse die gleiche Temperatur und der gleiche Druck herrscht, müssen die Bewegungen der Gasmolecüle nach allen möglichen Richtungen gleich vertheilt seyn; daher kann man zur Vereinfachung der Untersuchung mit Krönig die Annahme machen, daß sich ein Drittel der sämtlichen Molecüle senkrecht zu der betrachteten ebenen Wand, und die beiden anderen Drittel nach zwei anderen zu dieser Wand parallelen Richtungen bewegen.

Wird der hydrodynamische Druck D auf die Flächeneinheit bezogen und mit d bezeichnet, so ist

$$d = s \cdot \frac{u^2}{2g}.$$

Die Gröfse s ist das specifische Gewicht oder das Gewicht der Volumeinheit der senkrecht gegen die Wandfläche strömenden Flüssigkeit. Bezeichnet man mit N die Anzahl der Gasmolecüle in der Volumeinheit, mit m die Masse des MolecÜls und bedenkt, daß sich in der Gasmasse nur ein Drittel der Molecüle senkrecht gegen die betrachtete Wand bewegt, so hat man im Sinne des hydrodynamischen Druckes

$$s = \frac{N}{3} \cdot mg$$

und

$$d = \frac{N}{3} \cdot \frac{mu^2}{2}.$$

Diesen Druck erleidet die Flächeneinheit der Wand, wenn die anstoßenden Theilchen der Flüssigkeit dabei ihre Bewegung ganz verlieren, was aber bei den anstoßenden Gasmolecülen nicht der Fall ist, indem diese im Beharrungszustande bei dem Abprallen durchschnittlich ihre lebendige Kraft wieder erhalten. Dabei findet derselbe Vorgang statt,

wie bei dem Auseinanderprallen zweier elastischen Kugeln, da die geweckte Elasticität einen Rückstoß erzeugt, der an Kraft dem Anstoße gleich ist. Da die Kraft sowohl beim Anstoß als beim Rückstoß gleich d ist, so erleidet die Flächeneinheit der von der Gasmasse getroffenen Wand den Druck $2d = p$, also ist die Expansivkraft der Gase

$$p = \frac{N}{3} \cdot m u^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Hat die Gasmasse das Volumen v und setzt man die Anzahl ihrer Molecüle $Nv = n$, so erhält man den bekannten Ausdruck

$$\frac{3}{2} p v = \frac{n m u^2}{2}.$$

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die mit m bezeichnete Molecülmasse sowohl einfach, als auch zusammengesetzt seyn kann. Ist die Volumeinheit einmal mit N Gas-Atomen, jedes von der Masse m_1 und der Geschwindigkeit u_1 , das andere Mal mit ebensoviel Molecülen, jedes von der Masse Σm gefüllt, und soll die Expansivkraft in beiden Fällen dieselbe seyn, so muß die Gleichung bestehen

$$\frac{\Sigma m u^2}{2} = \frac{m_1 u_1^2}{2}$$

d. h. es muß unter den angegebenen Verhältnissen die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung des einzelnen Atoms gleich seyn der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung des Molecüls.

Es können ferner die Geschwindigkeiten der einzelnen Theilchen unter sich verschieden seyn, wie bei einem gewöhnlichen fließenden Strom, dann hat man unter u die mittlere Geschwindigkeit zu verstehen, d. i. jene Geschwindigkeit, bei welcher die Molecüle denselben Druck ausüben würden, den sie bei ihren wirklichen Geschwindigkeiten ausüben.

2. Die Anzahl der Gas molecüle in der Volumeinheit.

Hat man zwei verschiedene Gase, deren Molecüle die Massen m und m_1 , die Geschwindigkeiten u und u_1 sind,

enthält die Volumeinheit des ersteren N , die des anderen N_1 Molecüle, und sollen ihre Expansivkräfte p und p_1 einander gleich seyn, so muß zufolge der Gleichung (1) die Bedingung erfüllt werden

$$N \cdot \frac{mu^2}{2} = N_1 \frac{m_1 u_1^2}{2}.$$

Dieser Bedingung kann auf zweifache Art Genüge geleistet werden, nämlich, es müssen entweder die lebendigen Kräfte der fortschreitenden Bewegung der Molecüle sich zu einander verhalten wie umgekehrt die Anzahl der Molecüle in der Volumeinheit, oder aber es sind die lebendigen Kräfte der fortschreitenden Bewegung der Molecüle in beiden Gasen einander gleich. Im letzteren Falle müssen beide Gase in der Volumeinheit die gleiche Anzahl Molecüle enthalten.

Bezeichnet man mit T die absolute Temperatur des Gases, so ist nach dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac

$$pv = R \cdot T,$$

wo R für ein bestimmtes Gas einer Constante ist. Durch die Verbindung dieser Gleichung mit (1) ergibt sich

$$T = \frac{2}{3} \cdot \frac{Nv}{R} \cdot \frac{mu^2}{2}.$$

Hierin sind die Gröſsen N und $\frac{v}{R}$ Funktionen des Volumens, denn es ändert sich N mit dem Volumen und die Gröſſe

$$\frac{v}{R} = \frac{T}{p},$$

letztere erhält jedoch unter der Voraussetzung, daß die Gase bei gleicher Temperatur dem gleichen Drucke ausgesetzt sind, einen für alle Gase constanten Werth, den wir mit C bezeichnen, so daß wir für diesen Fall haben

$$\frac{v}{R} = \frac{v_1}{R_1} = C.$$

Setzt man $\frac{Nv}{R} = \varphi(v)$ und differentiirt die Gleichung für T , so erhält man

$$dT = \frac{2}{3} \cdot \frac{mu^2}{2} \cdot d\varphi(v) + \frac{2}{3} \varphi(v) \cdot d\left(\frac{mu^2}{2}\right).$$

Nun sind von Joule¹⁾ solche Versuche ausgeführt worden, bei welchen die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle constant bleibt. Joule brachte ein mit Gas gefülltes Gefäß mit einem luftleeren in Verbindung und ließ das Gas in den luftleeren Raum überströmen. Bei dieser Zustandsänderung wurde keine äußere und keine innere Arbeit bei der Ausdehnung verrichtet, und es verblieb die ganze lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung in der Gasmasse selbst, so daß nach Herstellung des Gleichgewichtes die Molecüle die ursprüngliche mittlere lebendige Kraft besitzen mußten. Joule hat aber durch diese Versuche nachgewiesen, daß das Gas, nachdem es sich im ganzen Raume verbreitet und der Ruhezustand in der Masse wieder hergestellt war, wieder seine ursprüngliche Temperatur hatte. Für die angenommene Zustandsänderung ist also $dT=0$ und $d\left(\frac{mu^2}{2}\right)=0$, folglich vermöge der letzten Gleichung auch

$$d\varphi(v) = 0$$

daher ist allgemein

$$\varphi(v) = \frac{Nv}{R} = \text{Const.} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

und zwar für alle Gase.

Da aber in dem Falle, wenn die Gase bei gleicher Temperatur dem gleichen Drucke ausgesetzt sind, die Größen $\frac{v}{R} = C$ für sich eine Constante ist, so muß in diesem Falle

$$N = \text{Const.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

seyn für alle Gase, d. h. *bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke haben alle Gase in der Volumeinheit die gleiche Anzahl Molecüle.*

Bezeichnet man die Constante $\frac{3}{2} \cdot \frac{R}{Nv}$ mit h , so erhält man

$$hT = \frac{mu^2}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

1) Joule. *Phil. Mag.* Vol. XXVI. 1848.

Bei gleicher Temperatur haben also die Molecüle aller Gase die gleiche lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung.

Die Constante h bezeichnet die der Einheit der absoluten Temperatur entsprechende lebendige Kraft der fortschreitenden Molecularbewegung, und man kann sie daher die *Temperatur-Constante* nennen.

Sowie in der Gleichung (1) kann auch hier die Masse m sowohl als Atom, als auch zusammengesetzt als Molecül gedacht werden. Besteht daher ein Gas aus einzelnen Atomen, ein anderes aber aus Molecülen, und haben beide Gase die gleiche Temperatur, so ist in Bezug auf die fortschreitende Bewegung die lebendige Kraft des Atoms in dem ersteren gleich der lebendigen Kraft des Molecüls in dem anderen Gase. Denkt man sich die beiden Gase bei derselben Temperatur in einem Raume unter einander gemengt, so haben noch immer die einzelnen Atome bezüglich ihrer fortschreitenden Bewegung dieselbe lebendige Kraft wie die Molecüle. Wären also alle die heterogenen Atome, aus welchen die vorhandenen Molecüle bestehen, in diesem Raume einzeln durch einander gemengt, so hätten sie einzeln die gleiche lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung wie die einzelnen Molecüle. Es wäre nun zu erwarten, daß ein Beharrungszustand erst dann eintritt, wenn die in den Molecülen enthaltenen Atome die gleiche lebendige Kraft erreicht haben, wie die außer der Verbindung.

Bezüglich der in den Molecülen enthaltenen Atome hat in der That L. Boltzmann¹⁾, aus seiner analytischen Untersuchung: „*Ueber das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolecülen*“ gefolgert, daß *die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung des Molecüls gleich ist der mittleren lebendigen Kraft jedes Atoms.*

Indem Boltzmann das Product der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung in die Anzahl

1) Boltzmann. Sitzungber. d. kais. Akademie d. Wissens. in Wien Bd. LXIII., März 1871.

der Molecüle in der Volumeinheit als Druck, die mittlere lebendige Kraft des Atoms aber als Temperatur nimmt, zieht er aus diesem seinem Gesetze die Consequenz, daß bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur für alle Gase in der Volumeinheit gleichviel Molecüle seyn müssen.

Nach der Gleichung (4) ist die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung des Molecüls als das Maafs der absoluten Temperatur anzusehen. Nach dem Boltzmann'schen Gesetze bedeutet aber die Gröfse $\frac{mu^2}{2}$ in der Gl. (4) zugleich die mittlere lebendige Kraft jedes Atoms im Molecül, daher kann man die Gl. (4) im Sinne des Boltzmann'schen Gesetzes auch so aussprechen: die mittlere lebendige Kraft des Atoms ist als das Maafs der absoluten Temperatur anzusehen.

Clausius hat seine Ansicht über diese Frage unter andern in seiner Abhandlung „über den Unterschied zwischen activem und gewöhnlichem Sauerstoff“¹⁾ deutlich ausgesprochen, indem er sagt: „in der Abhandlung über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen, habe ich alle Volumverhältnisse gasförmiger Körper auf den einen Satz zurückgeführt, „daß bei gleicher Temperatur die einzelnen Molecüle aller Gase in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung die gleiche lebendige Kraft haben.“ Wenn dieser Satz richtig ist, so müssen von allen Gasen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke in gleichen Räumen gleichviel Molecüle seyn.“

3. Die specifische Wärme der Gase.

Denken wir uns ein Gas, welches in der ganzen Masse die gleiche Temperatur angenommen hat und in welchem sich sonach die Molecularbewegung in einem Beharrungszustande befindet. Die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle sey $\frac{mu^2}{2}$. Nach Clausius bestehen aber neben der fortschreitenden Bewegung

1) Clausius: „Abhandlungen“ XVIII und Pogg. Ann. 1864. Bd. CXXI, S. 250.

auch noch Bewegungen der Bestandtheile unter einander, und tritt der Beharrungszustand erst ein, wenn alle Bewegungen, welche überhaupt entstehen können, ein gewisses von der Beschaffenheit der Molecüle abhängiges Verhältniß zu einander erlangt haben. Bezeichnet man mit ϱ den bezüglichen Verhältnißfactor, so ist $\varrho \frac{mu^2}{2}$ die mittlere lebendige Kraft der Bewegung der Bestandtheile. Daher wird die ganze mittlere lebendige Kraft l des Molecüls ausgedrückt durch

$$l = (1 + \varrho) \frac{mu^2}{2}.$$

Wird hierin für $\frac{mu^2}{2}$ der Werth aus der Gleichung (4) substituirt, so hat man

$$l = (1 + \varrho) h T.$$

Da nach obigem ϱ für ein und dasselbe Molecularsystem constant ist, so wird die der Temperaturänderung dT entsprechende Aenderung der gesammten lebendigen Kraft des Molecüls ausgedrückt durch das Differential

$$dl = (1 + \varrho) h dT.$$

Bezeichnet man wieder mit N die Anzahl der Molecüle in der Volumeinheit, so giebt der Ausdruck

$$N dl = N (1 + \varrho) h dT$$

den Zuwachs der gesammten lebendigen Molecularkräfte in der Volumeinheit bei einer Temperaturerhöhung um dT .

Bedeutet γ die *wahre* spezifische Wärme der Volumeinheit des Gases (im ideellen Zustande bei const. Volumen), und $A\gamma$ die ihr entsprechende lebendige Kraft oder Arbeit, unter A das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit verstanden, so hat man für die Temperaturerhöhung dT

$$A\gamma dT = N \cdot dl$$

folglich auch

$$A\gamma = N (1 + \varrho) h \quad . \quad . \quad . \quad (5).$$

Die wahre spezifische Wärme der Volumeinheit ist also eine Constante des Gases.

Ist v das Volumen der Gewichtseinheit des Gases, so ist $\gamma v = c$ die wahre spezifische Wärme der Gewichtseinheit (bei const. Volumen), folglich

$$Ac = Nv(1 + \varrho)h = n(1 + \varrho)h \quad . \quad (6).$$

Da die Anzahl n der Moleküle in der Gewichtseinheit für dasselbe Gas constant ist, so ist auch *die wahre spezifische Wärme der Gewichtseinheit eine Constante des Gases*.

Denkt man sich die Gase im idealen Zustande, für welchen das Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac streng richtig ist, so ist die innere Arbeit im Gase als Null anzusehen. Bezeichnet man mit $A \cdot dQ$ das von der Gewichtseinheit des Gases bei einer Temperaturerhöhung um dT aufgenommene als Arbeit ausgedrückte Wärmeelement, mit dW das zu der alleinigen Temperaturerhöhung, und mit dL das zu der gleichzeitigen äußeren Arbeit erforderliche Wärmeelement, ausgedrückt in Arbeitseinheiten, so hat man

$$AdQ = dW + dL.$$

Wird nun so viel Wärme zugeführt, daß dadurch die Temperatur der Gewichtseinheit um 1°C . erhöht wird, und bezeichnet man mit C die spezifische Wärme der Gewichtseinheit bei constantem Druck, mit c die wahre spezifische Wärme und mit $\int p dv$ die entsprechende äußere Arbeit, so folgt aus der letzten Gleichung

$$AC = Ac + \int p dv.$$

Nun folgt aus dem Mariotte- und Gay-Lussac'schen Gesetze für die Temperaturerhöhung um 1°C . bei constantem Drucke

$$\int p dv = R \int dT = R,$$

wo die Constante R des betreffenden Gases die äußere Arbeit ausdrückt, welche die Gewichtseinheit des Gases verrichtet, wenn sich das Gas während der Temperatur-

erhöhung um 1°C. unter Ueberwindung eines constanten äußeren Druckes ausdehnt. Substituirt man diesen Werth in die vorletzte Gleichung, so ergibt sich

$$C = c + \frac{R}{A} \dots \dots (7).$$

Da nach obigem die Gröſſen R und c Constante eines bestimmten Gases sind, so ist auch *die specifische Wärme C der Gewichtseinheit bei constantem Druck eine Constante des Gases.*

Aus der Gleichung (7) folgt, daß auch

$$C - c = \frac{R}{A} \text{ und } \frac{C}{c} = \frac{R}{Ac} + 1$$

die Differenz und der Quotient der specifischen Wärmen bei constantem Druck und bei constantem Volumen für ein und dasselbe Gas Constanten sind.

In der vorstehenden Form wurde der Satz über diese Constanten zuerst von Clausius ¹⁾ ausgesprochen in seiner Abhandlung: „Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen.“

Seither wurde dieser anfänglich angefochtene Satz des Clausius durch die 1853 veröffentlichten Versuche von Regnault bestätigt. Diese Uebereinstimmung der Resultate mit den Versuchen liefert wieder die Bestätigung, daß der Verhältnißfactor ρ in der That eine Constante des betreffenden Molecularsystems ist.

4. Die ganze lebendige Kraft des Gases und die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung seiner Molecüle.

Verbindet man die Gleichung

$$C - c = \frac{R}{A} \text{ mit } p v = R T,$$

so erhält man

$$A(C - c) T = p v,$$

worin v das Volumen der Gewichtseinheit des Gases bedeutet.

1) Clausius „Abhandlungen“ I. S. 43 und 44. Pogg. Annal. LXXIX, 1850.

Bezeichnet man mit G die ganze in der Gewichtseinheit des Gases bei der absoluten Temperatur T enthaltene lebendige Kraft der Molecularbewegung, so ist zufolge der Gleichung (6)

$$A c T = G.$$

Substituirt man hierin aus der voranstehenden Gleichung den Werth für T , so erhält man

$$G = \frac{c}{C-c} \cdot p v.$$

Bezeichnet man ferner mit F die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle in der Gewichtseinheit, so ist zufolge der Gleichung (1)

$$F = \frac{3}{2} \cdot p v.$$

Daher ergibt sich für das Verhältniß dieser Größen der Ausdruck

$$\frac{G}{F} = \frac{2}{3} \cdot \frac{c}{C-c} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{k-1} \quad . \quad . \quad . \quad (8).$$

Die Werthe von G und F ergeben sich aber auch aus der Gleichung (6) nämlich

$$G = N v (1 + \varrho) h T,$$

und wenn man anstatt ϱ Null setzt

$$F = N v \cdot h T.$$

Daher hat man für dasselbe Verhältniß auch den Ausdruck

$$\frac{G}{F} = (1 + \varrho) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9).$$

Werden nun die beiden Werthe des Verhältnisses $\frac{G}{F}$ einander gleich gesetzt, so hat man

$$(1 + \varrho) = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{k-1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10).$$

Das Verhältniß $\frac{G}{F}$ in der Form, wie es die Gleichung (8) darstellt, hat zuerst Clausius¹⁾ in seiner Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme

1) Clausius. „Abhandlungen“ XIV. p. 258; Pogg. Annal. 1857. Bd. C, p. 353.

nennen“ abgeleitet und hat für jene Gase, bei welchen $\frac{C}{c} = k = 1,41$ ist, dafür den Werth 0,615 erhalten, für dieselben Gase folgen nun aus der Gleichung (3) für $k = 1,41$ die Werthe

$$1 + \varrho = 1,626 \quad \text{und} \quad \varrho = 0,626.$$

Nach dem Gesetze von Boltzmann ist das Verhältniß $\frac{G}{F}$ bestimmt durch die Anzahl z der in einem Molecül des Gases enthaltenen Atome, und zwar ist darnach

$$\frac{G}{F} = z.$$

Nach Boltzmann hat also die Constante $(1 + \varrho)$ zufolge der Gleichung (9) den Werth und die Bedeutung

$$(1 + \varrho) = z.$$

5. Das Product der wahren specifischen Wärme der Gase in das Molecülgewicht.

Bezeichnet man mit c und c_1 die wahren specifischen Wärmen der Gewichtseinheit zweier Gase, so ergibt sich aus der Gleichung (6)

$$Nv(1 + \varrho) \cdot c_1 = N_1 v_1 (1 + \varrho_1) \cdot c.$$

Hierin bedeutet Nv und $N_1 v_1$ die Anzahl der Molecüle in der Gewichtseinheit, sind daher mg und $m_1 g$ die Molecülgewichte, so ist

$$Nv \cdot mg = 1 \quad \text{und} \quad N_1 v_1 m_1 g = 1.$$

Daraus folgt

$$Nv = N_1 v_1 \cdot \frac{m_1 g}{mg}.$$

Durch Substitution dieses Werthes in die ursprüngliche Gleichung erhält man

$$\frac{c \cdot mg}{1 + \varrho} = \frac{c_1 m_1 g}{1 + \varrho_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11).$$

Die Producte der wahren specifischen Wärme in das Molecülgewicht sind also nur für jene Gase gleich, für welche die Gröfse $(1 + \varrho)$ den gleichen Werth hat.

Für jene Gase, für die der Werth von k kleiner ist, ergibt sich aus der Gleichung (10) für $(1 + \varrho)$ ein größerer Werth als für andere, daher muß für Gase mit kleinerem Werthe k zufolge der Gl. (11) das Product cmg größer seyn. Und in der That erhält man übereinstimmend mit dieser Folgerung für die nachfolgenden Gase die beigesetzten Werthe

für die Gase

Sauerstoff	$k = 1,4026,$	$mg = 16,$	$cmg = 2,4816$
Stickstoff	" 1,4110,	" 14,	" 2,4178
Wasserstoff	" 1,4134,	" 1,	" 2,4110
Stickstoffoxydul	" 1,2497,	" 22,	" 3,9820.

6. Das Boltzmann'sche Gesetz und die Erfahrung.

Im Sinne des Boltzmann'schen Gesetzes hat die Gl. (11) folgende Form

$$\frac{cmg}{z} = \frac{c_1 m_1 g}{z_1}.$$

Nach dem Gesetze von Boltzmann müßte also für diejenigen Gase, deren Molecüle die gleiche Anzahl Atome enthalten, das Product cmg eine Constante seyn. Die obigen Werthe dieses Productes für die zweiatomigen Gase, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, weichen in der That erst in der zweiten Decimale von einander ab und scheinen daher eine Bestätigung dieses Gesetzes zu enthalten.

Da aber Boltzmann selbst eine Consequenz hervorhebt, die mit der Erfahrung im Widerspruch steht, so erscheint eine weitere Prüfung durch die Erfahrung nothwendig.

Aus der Gleichung (10), die nach Boltzmann nachfolgende Form annimmt

$$z = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{k-1},$$

ergibt sich nämlich für Gase, deren Molecüle, wie in Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff zweiatomig sind,

der Werth $k = \frac{4}{3} = 1,333 \dots$, während die Erfahrung den Mittelwerth 1,41 liefert. Zur weiteren Prüfung dieses Gesetzes kann der Ausdruck (5) benutzt werden; derselbe erhält nach Boltzmann die Form

$$A\gamma = z \cdot Nh$$

und für ein beliebiges anderes Gas bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke

$$A\gamma_1 = z_1 \cdot Nh,$$

daher

$$\gamma : \gamma_1 = z : z_1.$$

Die specifischen Wärmen der Volumeinheit bei constantem Volumen müssen sich also zufolge des Boltzmann'schen Gesetzes zu einander verhalten, wie die Atomzahlen der Gase. Diese Consequenz des Boltzmann'schen Gesetzes läßt sich nun an Daten der Versuchsergebnisse prüfen. Wir wählen dazu die von Clausius¹⁾ aus Regnault's Daten berechneten Werthe von γ und die dort angezeigten Atomzahlen, wie es die folgende Tabelle ersichtlich macht.

Namen der Gase	Chemische Zusammen- setzung	γ	z	$\gamma : \gamma_1$	$z : z_1$
Sauerstoff	O ₂	1,018	2	1	1
Stickstoff	N ₂	0,996	2	1	1
Wasserstoff	H ₂	0,990	2	1	1
Chlor	Cl ₂	1,350	2	1,35	1
Brom	Br ₂	1,395	2	1,4	1
Stickstoffoxyd	NO	1,018	2	1	1
Kohlenoxyd	CO	0,997	2	1	1
Chlorwasserstoff	HCl	0,975	2	1	1
Kohlensäure	CO ₂	1,55	3	1,55	1,5
Stickstoffoxydul	N ₂ O	1,64	3	1,6	1,5
Wasserdampf	H ₂ O	1,36	3	1,4	1,5
Schweflige Säure	SO ₂	1,62	3	1,6	1,5
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	1,29	3	1,3	1,5
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	2,04	3	2	1,5
Grubengas	CH ₄	1,54	5	1,55	2,5

1) Clausius. „Abhandlungen“. VI. Tabelle der specifischen Wärmen S. 296.

Namen der Gase	Chemische Zusammen- setzung	γ	z	$\gamma : \gamma_1$	$z : z_1$
Chloroform	CHCl_3	3,43	5	3,4	2,5
Oelbildendes Gas	C_2H_4	2,06	6	2	3
Ammoniak	NH_3	1,37	4	1,4	2
Benzin	C_6H_6	5,60	12	5,6	6
Terpentinöl	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	13,71	26	13,7	13
Holzgeist	CH_3O	2,60	6	2,6	3
Alkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	3,87	9	3,9	4,5
Aether	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	6,87	15	6,9	7,5
Schwefeläthyl	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$	6,99	15	7	7,5
Chloräthyl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	3,21	8	3,2	4
Bromäthyl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	3,76	8	3,8	4
Holländische Flüssigkeit	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	4,24	8	4,2	4
Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	4,50	10	4,5	5
Essigäther	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	6,82	14	6,8	7
Kieselchlorür	SiCl_3	4,21	4	4,2	2
Phosphorchlorür	PCl_3	3,39	4	3,4	2
Arsenchlorür	AsCl_3	3,77	4	3,8	2
Titanchlorid	TiCl_4	4,67	5	4,7	2,5
Zinnchlorid	SnCl_4	4,59	5	4,6	2,5

Da die Mehrzahl dieser Erfahrungsdaten mit der obigen Consequenz des Boltzmann'schen Gesetzes übereinstimmt, so dürften die vorkommenden Abweichungen einen außer diesem liegenden Grund haben, der mit den Vorbedingungen dieser Consequenz nicht übereinstimmt. Clausius hebt selbst hervor, daß die in seiner Tabelle enthaltenen Werthe der specifischen Wärme bei constantem Volumen nur als ein angenähertes Maafs der wahren specifischen Wärme dienen können. Unter dieser Voraussetzung sprechen also diese Erfahrungsdaten für die Richtigkeit des Boltzmann'schen Gesetzes.