Bestimmung der absoluten Einheit für elektromotorische Kraft mit erheblichen Fehlerquellen behaftet, es stehen ihr also dieselben Bedenken entgegen, welche gegen die absolute Widerstands-Einheit geltend gemacht werden können. Dr. Siemens hat neuerlich seine Aufmerksamkeit auf Construction einer reproducirbaren Einheit der elektromotorischen Kraft gerichtet, die einer genauen Definition fähig und zugleich bequem ist, und wird binnen Kurzem die Resultate seiner Untersuchungen veröffentlichen.

**IX. Ueber die Bestimmung der Disgregation eines Körpers und die wahre Wärmecapacität;
von R. Clausius.**

(Aus d. *Archives d. sciences phys. et nat.*, Octob. 1865 mitgetheilt vom Hrn. Verf. Gelesen in d. schweizerischen naturforsch. Gesellschaft zu Genf d. 22. Aug. 1865.)

In meiner Abhandlung »über die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit«¹⁾ habe ich eine neue Gröfse in die Wärmelehre eingeführt, welche sich auf die Anordnung der Theilchen eines Körpers bezieht, und welche ich die *Disgregation* des Körpers genannt habe. Sie dient dazu die Gesamtarbeit zu bestimmen, welche die Wärme thun kann, wenn Anordnungsänderungen bei verschiedenen Temperaturen stattfinden. Nehmen wir an, dafs der Zustand des Körpers eine unendlich kleine Aenderung erleide, welche in umkehrbarer Weise vor sich gehe, und nennen die während dieser Aenderung gethane Gesamtarbeit dL ; bezeichnen wir ferner die absolute Temperatur des Körpers mit T und das calorische Aequivalent der Arbeit mit A , dann haben wir folgende in der genannten Abhandlung aufgestellte Gleichung:

$$(1) \quad dL = \frac{T}{A} dZ,$$

1) Diese Ann. Bd. CXVI, S. 73 und Abhandlungensammlung Th. I, S. 242.

worin Z eine Gröſſe darstellt, welche durch den augenblicklich stattfindenden Zustand des Körpers vollständig bestimmt ist, ohne dafs man den Weg, auf welchem der Körper in diesen Zustand gekommen ist, zu kennen braucht. Wenn der Zustand des Körpers durch zwei veränderliche Gröſſen bestimmt wird, so ist Z eine Function dieser Veränderlichen. Diese Gröſſe Z ist es, welche ich die *Disgregation* des Körpers genannt habe.

Die Gesamtarbeit L , deren Element sich in der Gleichung (1) befindet, besteht aus der inneren und äußeren Arbeit, welche mit J und W bezeichnet werden mögen. Die innere Arbeit J ist eine Gröſſe, welche sich, ebenso wie die Disgregation, als eine Function derjenigen Veränderlichen, welche den Zustand des Körpers bestimmen, ausdrücken läſt. Die äußere Arbeit W dagegen hängt nicht bloß von dem augenblicklich stattfindenden Zustande des Körpers ab, sondern auch von dem Wege, auf welchem der Körper in diesen Zustand gelangt ist.

Nehmen wir an, die Temperatur T und das Volumen v seyen die beiden Veränderlichen, welche den Zustand des Körpers bestimmen, dann können wir schreiben:

$$dZ = \frac{dZ}{dT} dT + \frac{dZ}{dv} dv$$

$$dJ = \frac{dJ}{dT} dT + \frac{dJ}{dv} dv.$$

Was die äußere Arbeit dW anbetrifft, so hat man in dem Falle, wo die einzige äußere Kraft, welche bei der Zustandsänderung überwunden werden muß, ein auf die Oberfläche des Körpers ausgeübter Druck p ist, die folgende Gleichung:

$$dW = p dv.$$

Führt man diese Werthe von dZ , dJ und dW in die Gleichung (1) ein, nachdem man in derselben $dJ + dW$ an die Stelle von dL gesetzt hat, so erhält man:

$$\frac{dJ}{dT} dT + \left(\frac{dJ}{dv} + p \right) dv = \frac{T}{A} \left(\frac{dZ}{dT} dT + \frac{dZ}{dv} dv \right),$$

woraus folgt:

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{T}{A} \cdot \frac{dZ}{dT} = \frac{dJ}{dT} \\ \frac{T}{A} \cdot \frac{dZ}{dv} = \frac{dJ}{dv} + p. \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen läßt sich ein sehr einfacher Ausdruck für den Differentialcoefficienten $\frac{dZ}{dv}$ gewinnen. Zu dem Zwecke differentiiren wir die erste Gleichung nach v und die zweite nach T , wodurch kommt:

$$\begin{aligned} \frac{T}{A} \cdot \frac{d^2 Z}{dT dv} &= \frac{d^2 J}{dT dv} \\ \frac{1}{A} \cdot \frac{dZ}{dv} + \frac{T}{A} \cdot \frac{d^2 Z}{dT dv} &= \frac{d^2 J}{dT dv} + \frac{dp}{dT}. \end{aligned}$$

Indem wir die erste dieser Gleichungen von der zweiten abziehen und den Rest mit A multipliciren, erhalten wir den gesuchten Ausdruck, nämlich:

$$(3) \quad \frac{dZ}{dv} = A \frac{dp}{dT}.$$

Wenn man diesen Ausdruck mit dem Ausdrucke von $\frac{dZ}{dT}$, welcher aus der ersten der Gleichungen (2) hervorgeht, vereinigt, so kann man folgende vollständige Differentialgleichung bilden:

$$(4) \quad dZ = \frac{A}{T} \cdot \frac{dJ}{dT} dT + A \frac{dp}{dT} dv.$$

Um diese Gleichung zu integrieren, wollen wir als Ausgangspunkt einen Zustand wählen, in welchem die Temperatur und das Volumen die Werthe T_0 und v_0 haben, und wollen den entsprechenden Werth von Z mit Z_0 bezeichnen. Denken wir uns nun, daß zuerst die Temperatur sich von T_0 bis zu einem beliebigen Werthe T ändert, während das Volumen unveränderlich v_0 bleibt, und daß darauf, bei der Temperatur T , das Volumen sich von v_0 bis v ändert, und verfolgen wir bei der Integration diesen Weg von Veränderungen, so erhalten wir:

$$(5) \quad Z = Z_0 + A \int_{T_0}^T \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dJ}{dT} \right) dT + A \int_{v_0}^v \frac{dp}{dT} dv.$$

Ich habe in meiner Abhandlung die auf diese Weise bestimmte Gröſſe Z mit einer Gröſſe verglichen, welche Rankine mit F bezeichnet und durch folgende Gleichung definiert hat:

$$(6) \quad F = \int \frac{dp}{dT} dv,$$

worin die Integration unter Voraussetzung einer constanten Temperatur von einem gegebenen Anfangsvolumen bis zu dem gerade stattfindenden Volumen zu nehmen ist. Ich habe gesagt, daſs diese Gröſſe F nicht identisch mit $\frac{1}{A} Z$ sey, sondern im Allgemeinen um eine Function von T von der letzteren Gröſſe differire. Man sieht leicht, daſs die Function von T , um die es sich handelt, das Integral

$$\int_{T_0}^T \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dJ}{dT} \right) dT$$

$v = v_0$

ist, welches sich in dem aus der Gleichung (5) hervorgehenden Ausdrücke von $\frac{1}{A} Z$ befindet, und in dem Ausdrücke von F nicht vorkommt. Ich habe hinzugefügt, daſs in dem Falle, wo man hat $\frac{dJ}{dT} = 0$, was bei den vollkommenen Gasen stattfindet, die beiden Gröſſen als gleich betrachtet werden können.

In einer Auseinandersetzung der mechanischen Wärmetheorie von Paul de Saint-Robert, welche vor Kurzem erschienen ist¹⁾, spricht dieser verdiente Schriftsteller die Ansicht aus, daſs der von mir erwähnte Unterschied zwischen F und $\frac{1}{A} Z$ nicht vorhanden sey. Ich kann mich aber mit seiner Schlussweise nicht einverstanden erklären, und ich glaube, daſs die Vereinfachungen, welche er durch diese Schlussweise in die Formeln eingeführt hat, nicht allgemein zulässig sind.

De Saint-Robert setzt voraus, daſs der betrachtete

1) *Principes de thermodynamique, par Paul de Saint-Robert, Turin 1865.*

Körper, wenn der Raum, welcher ihm zur Ausdehnung frei gelassen ist, sehr groß wird, bei jeder Temperatur in den Zustand eines vollkommenen Gases übergeht, d. h. in einen Zustand, wo keine innere Arbeit mehr vorkommt, und man daher setzen kann: $\frac{dJ}{dT} = 0$. Gesteht man dieses als richtig zu, so hat man für den Fall, wo das in der Gleichung (5) vorkommende Anfangsvolumen v_0 als sehr groß angenommen wird, auch zu setzen:

$$(7) \int_{T_0}^T \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dJ}{dT} \right) dT = 0$$

$v = v_0$

und dadurch reducirt sich die Gleichung (5) auf:

$$(8) \quad Z = Z_0 + A \int_{v_0}^v \frac{dp}{dT} dv.$$

Auf diese Weise gelangt man also zu dem Resultate, daß die Größe $\frac{1}{A} Z$ mit der durch die Gleichung (6) definirten Größe F übereinstimme. Aber man sieht leicht, daß die Richtigkeit dieses Schlusses von der Richtigkeit der von de Saint-Robert gemachten Voraussetzung abhängt. Auf diese müssen wir also vorzugsweise unsere Aufmerksamkeit richten.

De Saint-Robert sagt am Ende seiner Betrachtungen, (S. 91 seines Buches), er habe vorausgesetzt, daß alle Körper der Natur mit Hülfe der Wärme in den Zustand eines vollkommenen Gases übergehen können, und fügt hinzu: »Obwohl es Körper giebt, die unseren Mitteln widerstehen, so sind wir doch durch alle bekannten Erfahrungen berechtigt, anzunehmen, daß alle Körper sich in dem Maasse wie ihre Temperatur steigt, dem Zustande eines vollkommenen Gases nähern; und dieses genügt für unsere Schlüsse«.

Diese Stelle steht aber mit den von ihm ausgeführten Rechnungen nicht in Uebereinstimmung. Damit die Gleichung (7), mittelst deren die Gleichung (5) auf die Gleichung (8) zurückgeführt ist, allgemein richtig sey, ist es

nöthig, daß man nicht nur bei sehr hohen Temperaturen, sondern bei allen betrachteten Temperaturen setzen könne;

$$\frac{dJ}{dT} = 0.$$

Man muß also, um die Formeln von de Saint-Robert anzunehmen, voraussetzen, daß jeder Körper *bei jeder Temperatur* in den Zustand eines vollkommenen Gases übergehe, sobald nur der Raum, welcher ihm zur Ausdehnung gegeben ist, hinlänglich groß werde.

Dieses scheint mir für viele Körper ungenau zu seyn, z. B. von einem Stück Eisen oder Quarz oder einem anderen ähnlichen Körper wird man nicht sagen können, daß es bei niederen Temperaturen genüge, das Volumen, in welchem der Körper sich frei ausdehnen kann, zu vergrößern, um zu bewirken, daß er in den Zustand eines vollkommenen Gases übergehe.

Selbst solche Körper, wie Wasser, Kohlensäure und andere zusammengesetzte Flüssigkeiten und Gase bieten in dieser Beziehung mehr Schwierigkeit dar, als man vielleicht auf den ersten Blick glauben möchte. Man weiß, besonders durch die schönen Versuche von Hrn. Sainte-Claire Deville, daß diese Körper durch die Wirkung der Wärme dissociirt werden können. Diese Dissociation ist unzweifelhaft mit innerer Arbeit verbunden. Wenn man daher nicht voraussetzen will, daß bei sehr großem Volumen sich die Dissociation bei jeder Temperatur vollständig vollziehe, so darf man auch die Gleichung

$$\frac{dJ}{dT} = 0$$

nicht bei jeder Temperatur als richtig annehmen.

Man sieht hieraus, daß im Allgemeinen der aus der Gleichung (5) entnommene Ausdruck von $\frac{1}{A}Z$ nicht mit dem durch die Gleichung (6) gegebenen Ausdrucke von F übereinstimmt, sondern daß diese beiden Größen nur in speciellen Fällen gleich sind, ganz so, wie ich es von Anfang an gesagt habe.

Zum Schlusse möchte ich mir erlauben, noch einige Worte über einen anderen Gegenstand zu sagen.

Es besteht eine wesentliche Differenz zwischen meinen Ansichten und denen von Rankine über die wahre Wärmecapacität der Körper. Rankine glaubt, daß die wahre Wärmecapacität eines und desselben Körpers verschiedene Werthe haben könne, wenn er sich in verschiedenen Aggregatzuständen befinde, während ich aus gewissen von mir auseinandergesetzten Gründen glaube schliessen zu müssen, daß die wahre Wärmecapacität eines Körpers in allen seinen Aggregatzuständen dieselbe ist.

Es wird nun von de Saint-Robert dieselbe Annahme gemacht, daß die wahre Wärmecapacität eines Körpers in allen seinen Zuständen gleich, und daher die Quantität der in dem Körper enthaltenen Wärme seiner absoluten Temperatur proportional sey. Anstatt aber die Gründe, welche mich zu diesem Schlusse geführt haben, zu erwähnen, sagt er einfach (S. 83): »Da die Temperatur t die äufere Kundgebung (*la manifestation extérieure*) der Wärme H ist, welche sich in ihrer ursprünglichen Form als Wärme in einem Körper befindet, so folgt, daß alle Male, wo ein Körper dieselbe Temperatur hat, er auch dieselbe Menge innerer Wärme haben muß«.

Ich kann nicht glauben, daß man diesen Grund als genügend betrachten wird. Es scheint mir nicht ohne Weiteres klar zu seyn, daß die äufere Kundgebung der Wärme in den verschiedenen Aggregatzuständen dieselbe seyn müsse. Wenn der Schlufs, um den es sich handelt, sich in so einfacher Weise ziehen liefse, so würde sicherlich ein so geistreicher Forscher, wie Rankine, nicht die entgegengesetzte Ansicht haben.