färbten und zugleich beständigen Chlorsalzen sich vereinigen, nach Art des Platinchlorids.

Die Wirkung der Essigsäure wird so zu erklären seyn, daß mit diesem Zusatz nicht nur die Menge der mit stärkerer Anziehungskraft für Eisenoxyd begabten Säuren vermehrt, sondern zugleich die Menge des amphoteren Wassers vermindert wird.

Die Intensität des unzersetzten Eisenchlorids ist zur Zeit noch unbekannt. Ich habe versucht, sie in einer Lösung von trocknen (nur Krystallwasser enthaltenden) Eisenchlorid in absolutem Alkohol zu bestimmen, allein, nach dem Verhalten des krystallisirten Kupferchlorids in absolutem Alkohol zu schließen, wirkt Alkohol ähnlich verändernd auf die Chloride als Wasser. Der sicherste Weg zum Ziele wird seyn, den Chromatismus des sublimirten Eisenchlorids in einer von den Elementen des Wassers freien Lösung zu studiren, z. B. in Zinnchlorid usw. Vielleicht läßt sich auch algebraisch die Intensität des reinen Eisenchlorids ableiten aus zahlreichen Beobachtungen über die Intensitätssteigerung der Eisenchloridlösungen durch Salzsäure, Chlornatrium usw., jedes für sich in verschiedenen Proportionen angewendet.

V. *Ueber Temperatur und Temperaturmaafs; von G. Recknagel.*

1. Die Schwierigkeiten, welche sich der Erklärung des Begriffes Temperatur oder des ihm substituirtten „Intensität der Wärme“ entgegenstellen, können durch die Erfolge, welche man mit der Auffassung der Wärme als lebendiger Kraft einer stationären Bewegung erzielt, für soweit beseitigt gelten, daß für denselben Stoff die Temperatur als etwas der lebendigen Kraft der in der Masseneinheit des Stoffes vor sich gehenden Wärme-

bewegung Proportionales erklärt werden darf. Gehen wir von einem Stoffe zum andern über, so bleibt uns allerdings ein Kriterium, nach welchem wir die Frage entscheiden, ob zwei Körper gleiche Temperatur haben oder nicht: Wir sagen nämlich von zwei Körpern, sie haben gleiche Temperatur, wenn sie in unmittelbarer gegenseitiger Nähe keine Wärmewirkung auf einander ausüben. Indem wir aber dieses Kriterium anwenden, erkennen wir, daß wir nicht berechtigt sind allgemein anzunehmen, daß Körper von gleicher Temperatur gleiche lebendige Kraft der Wärmebewegung in der Masseneinheit besitzen, denn wir erfahren, daß von verschiedenen Stoffen gleiche Massen, welche vorher gleiche Temperatur hatten, durch Mittheilung gleicher Wärmemengen in Zustände übergeführt werden, in welchen sie sich nicht mehr gegenseitig neutral verhalten, kurz daß durch Zufuhr gleicher Wärmemengen in gleichen Massen verschiedener Stoffe ungleiche Temperatur-Erhöhungen hervorgebracht werden.

Diese Erfahrung hat zur Einführung des Begriffes der specifischen Wärme oder der Wärmecapacität geführt.

Es ist damit die Eigenschaft verschiedener Stoffe bezeichnet zur Ueberführung von einer ihnen gemeinschaftlichen Anfangstemperatur in eine andere ihnen gemeinschaftliche Endtemperatur für gleiche Massen verschiedene Wärmemengen zu bedürfen ¹⁾. Wenn man nach der Ursache der verschiedenen Wärmecapacität der Stoffe fragt, so wird man zuerst den gesammten Wärmearaufwand, der bei

- 1) Bezeichnet man mit A die Weisse (*Albedo*) einer matten Fläche, so bildet A den Coefficienten der Beleuchtung, durch welchen man von dieser auf die durch die Beleuchtung erzeugte Helligkeit der Fläche übergeht. Mit dieser GröÙe steht der reciproke Werth der Wärmecapacität in vollständiger Analogie. Dieser reciproke Werth der W ., die „specifische Erwärmungsfähigkeit“ gibt die durch Zuführung der Wärmeeinheit in der Masseneinheit bewirkte Temperaturerhöhung, und dem Dulong'schen Gesetze die merkwürdige Fassung: Die specifische Erwärmungsfähigkeit eines Stoffes ist seinem Atomgewicht proportional. Dieser Begriff scheint mir vor dem der Wärmecapacität den Vorzug unmittelbarer Verständlichkeit zu haben.

verschiedenen Stoffen zum Zwecke einer bestimmten Temperaturerhöhung zu machen ist, für jeden Stoff in zwei Summanden zerlegen müssen, von welchen der eine zu (äußerer und innerer) Arbeit verbraucht wird, während der andere als lebendige Kraft in den Körper übergeht und schließlich als solche darin vorhanden ist.

Den letzteren Summanden, bezogen auf eine für alle Körper gemeinschaftliche Einheit, hat man die wahre Wärmecapacität genannt, und diese ist es, welche allein unmittelbar für den Begriff der Temperatur und Temperaturerhöhung in Betracht kommt. Den Schwierigkeiten, welche die Ausscheidung im Allgemeinen darbietet, ist es wohl hauptsächlich zuzuschreiben, daß die Versuche für die Eigenschaft der wahren Wärmecapacität eine Erklärung zu geben bisher noch zu keinem befriedigenden Resultate geführt haben.

Es läßt sich indessen trotz dieser Lücke die Frage nach dem rationellen Temperaturmaße soweit führen, daß ein Einblick in die Voraussetzungen gewonnen wird, welche bei Anwendung der gebräuchlichen Thermometerscalen gemacht werden.

2. Die Erklärung der Temperatur T , welche ein Körper in einem bestimmten Momente besitzt, ist gegeben durch die Gleichung

$$cT = \sum (\frac{1}{2} \mu u^2)$$

wobei c die wahre Wärmecapacität des Stoffes, $\frac{1}{2} \mu u^2$ die lebendige Kraft eines Massentheilchens bezeichnet, welches an der Wärmebewegung theilnimmt, und die Summation über alle in der Masseneinheit vorhandenen Theilchen auszudehnen ist, so also, daß $\sum (\mu) = 1$ ist, wenn die Wärmebewegung nur von ponderablen Massen ausgeführt wird ¹⁾.

- 1) Clausius sagt in seiner Abhandlung „Ueber Zurückführung des zweiten Hauptsatzes . . .“ Pogg. Ann. Bd. 142, S. 458: Wir wollen nun für die Bewegung, welche wir Wärme nennen, die Voraussetzung machen, das Gleichgewicht bilde sich immer in der Weise, daß zwischen den lebendigen Kräften der verschiedenen Punkte ein festes Verhältniß bestehe, welches sich bei jeder vorkommenden Aende-

Spannungscoefficient des Gases genannt wird und in der Celsius'schen Scala, mit der Temperatur des schmelzenden Schnees als Ausgangspunkt, den Werth 0,003668 hat ¹⁾, w endlich ist eine constante Wärmemenge, als deren Vielfaches das jeweilige $c (T - T_0)$ aufzufassen ist.

Um keinen Zweifel über die Bedeutung der im Folgenden gebrauchten Ausdrucksweise Raum zu lassen, mag noch Folgendes vorausgeschickt werden. Wird von einem Körper gesagt, er habe eine Temperatur von 0° C., so ist damit gemeint, daß er sich dem schmelzenden Schnee gegenüber neutral verhält, d. h. weder Wärme von ihm aufnimmt noch solche an ihn abgibt. Ferner wird von Luft, welche bei 0° C. die Expansivkraft $p_0 = 760$ Mm., zur Zeit aber die Expansivkraft p , besitzt, gesagt, sie habe eine Temperatur von t ° C., wenn

$$\frac{p_t - p_0}{0,003668 p_0} = t$$

ist; und endlich von einem anderen Körper, er habe die Temperatur von t ° C., wenn er sich der eben beschriebenen Luft gegenüber neutral verhält.

3. Da die in der Luft enthaltene Wärme lebendige Kraft ist, die Expansivkraft aber eine statische Wirkung, deren Zunahme als Maß für die lebendige Kraft in Betracht kommen soll, so ist vor allem eine Gleichung nöthig, welche die lebendige Kraft eines System stationärer Bewegungen mit der durch sie hervorgebrachten statischen Wirkung in Beziehung bringt.

Eine solche Gleichung verdanken wir Clausius ²⁾: „Die mittlere lebendige Kraft eines Systems von stationären Bewegungen beliebiger Art ist gleich seinem Virial.“

1) Es ist dieses der Werth, den Magnus Pogg. Ann. Bd. 55 S. 25 als Mittel aus seinen sämtlichen Versuchen gibt und welchen auch Regnault als Mittel aus den 12 Versuchen seiner 3. Versuchsreihe (*Mem. de l'Ac.* Bd. 21 S. 51) findet. Dieselbe Zahl ergab sich mir als Mittelwerth aus vier im Jahre 1863 angestellten und Pogg. Ann. Bd. 123 S. 115 mitgetheilten Versuchen. Die Annahme 0,003665 beruht auf mehrfachen Mißverständnissen.

2) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 141 S. 124.

Das Virial ist durch den Ausdruck

$$-\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz)$$

definiert, wobei X, Y, Z die rechtwinkligen Componenten der auf den materiellen Punkt (x, y, z) wirkenden resultirenden Kraft sind, und die Summation über alle materiellen Punkte auszudehnen ist.

Clausius zerlegt das Virial in zwei Summanden: das äufsere Virial, welches aus Kräften gebildet ist, die von aussen auf den Körper einwirken, und das innere Virial, dessen Kräfte von den elementaren Körperbestandtheilen selbst ausgehen, und gibt für den Fall, dafs von allen Seiten ein auf der Oberfläche normaler Druck von der Gröfse p die Flächeneinheit drückt, für das äufsere Virial den Ausdruck $\frac{3}{2} p v$.

Dieses Resultat, welches im Folgenden eine wichtige Verwendung findet, will ich der Vollständigkeit wegen hier beweisen, was Clausius wohl mit Rücksicht auf die Einfachheit des Beweises a. a. O. unterlassen hat.

Ist die normal auf das Flächenelement df mit den rechtwinkligen Coordinaten x, y, z drückende resultirende äufsere Kraft $p df$, so sind, wenn die Normale mit den Axen der x, y, z beziehungsweise die Winkel α, β, γ bildet, die Componenten

$$X = p df \cos \alpha, Y = p df \cos \beta, Z = p df \cos \gamma.$$

Man kann sich nun die Zerlegung der Oberfläche in Elemente dadurch gemacht denken, dafs man den Körper auf die xy -Ebene projecirt, seine Projection in Elemente zerlegt, und über jedem derselben ein senkrechtes Prisma errichtet, welches, da es sich um eine geschlossene Fläche handelt, die Oberfläche des Körpers zweimal (im Allgemeinen eine gerade Anzahl mal) durchdringt und dabei die Flächenelemente df und df' mit den Neigungswinkeln γ und γ' ausschneidet, so dafs der absoluten Gröfse nach

$$df \cos \gamma = df' \cos \gamma' = dx dy$$

und auch

$$p df \cos \gamma = p df' \cos \gamma'$$

oder

$$Z = Z'.$$

Bildet man nun die auf die z = Componenten bezüglichen beiden Elemente $- Zz$ und $- Z'z'$ des Virials, so sind die Kräfte Z und Z' der Gröfse nach gleich, dem Vorzeichen nach verschieden, und die Summe dieser beiden Elemente wird

$$Z(z - z') = p(z - z') dx dy.$$

Somit ist das Virial bezüglich der z -Componenten

$$-\frac{1}{2} \Sigma(Zz) = \frac{1}{2} p \Sigma[(z - z') dx dy],$$

und da $\Sigma[(z - z') dx dy]$ dem Volumen (v) des Körpers gleich ist, so wird

$$-\frac{1}{2} \Sigma(Zz) = \frac{1}{2} p v.$$

Wiederholt man die Betrachtung bezüglich der x und y -Componenten, so erhält man

$$-\frac{1}{2} \Sigma(Xx + Yy + Zz) = \frac{3}{2} p v.$$

Demgemäß kann man für die Masseneinheit Luft von der Temperatur T die Gleichung des Gleichgewichts anschreiben in der Form

$$cT = \frac{3}{2} p v + J \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2$$

wobei J das innere Virial bezeichnen soll¹⁾.

- 1) Clausius hat schon früher (Pogg. Ann. Bd. 100) nachgewiesen, daß die lebendige Kraft einer im Innern eines begränzten Raumes mit constanter Geschwindigkeit vor sich gehenden Bewegung unzähliger vollkommen elastischer Kugeln dem Ausdrücke $\frac{3}{2} p v$ gleich ist, wobei unter p die Intensität des durch das Anprallen an die Wände hervorgebrachten Druckes nach außen verstanden ist. Eine Bewegung, welche abgesehen von der Zeit, in welcher sie auf die Wände einwirkt, gleichförmig und geradlinig ist, kann offenbar nur ein äußeres Virial haben, und deshalb ist es möglich, jede Wirkung nach außen, welche sich durch einen Druck auf die Oberfläche kund gibt, durch eine im Innern vor sich gehende gleichförmige und geradlinige Bewegung zu erklären, wenn man dieser Bewegung nur die entsprechende Geschwindigkeit zuschreibt. Im Gegensatz hiezu hat eine Rotation nur ein inneres Virial, während einer oscillirenden Bewegung, deren Amplitude größer ist als der Abstand der Hemmungen, äußeres und inneres Virial zukommt. Der allgemeine Satz vom Virial setzt uns in den Stand zu rechnen, ohne daß eine besondere Voraussetzung über die Art der Wärmebewegung gemacht wird, und kann deshalb zu Aufschlüssen über diese Bewegung selbst führen.

Für Temperaturerhöhung bei constantem Volumen folgt daraus sofort

$$c(T - T_0) = \frac{3}{2} v_0 (p_r - p_0) + (J_r - J_0) \quad . \quad 3.$$

Da sich nun $\frac{3}{2} v_0 (p_r - p_0)$, der Zuwachs des äußeren Virials, in der Form

$$\frac{3}{2} \alpha p_0 v_0 \cdot \frac{p_r - p_0}{\alpha p_0}$$

schreiben läßt, so hängt die Richtigkeit der Gleichung I davon ab, daß $J_r - J_0$, die Zunahme des inneren Virials, der Zunahme des äußeren proportional ist.

Man hat somit eine Bedingung für die Berechtigung des Temperaturmaßes, kann aber bei derselben deshalb nicht stehen bleiben, weil man sich über die Wahrscheinlichkeit ihrer Erfüllung ohne Weiteres keine Rechenschaft geben kann. Denn die innern Kräfte, von welchen J abhängt, sind uns unbekannt, und allgemein ist die Bedingung, daß das innere Virial einer stationären Bewegung dem äußeren proportional seyn müsse, sicher nicht erfüllt, wie man sich leicht überzeugt, wenn man z. B. das äußere und innere Virial einer zwischen zwei parallelen Wänden vor sich gehenden oscillirenden Bewegung herstellt. Wenn man also die Frage weiter fördern will, so ist man darauf angewiesen, etwas hierher Verwendbares über die Natur der inneren Kräfte, von denen J abhängt, zu ermitteln, und dieses gelingt einigermaßen, wenn man die bei Temperaturerhöhungen zuzuführende Wärme mit den von ihr hervorgebrachten Wirkungen vergleicht.

4. Die linke Seite der Gleichung 3 stellt denjenigen Theil der (bei constantem Volumen) zugeführten Wärme dar, welcher schließlich bei der Temperatur T noch im Gase enthalten ist. Da sich dieser Theil dem Experimente entzieht, so ist man, um ihn von dem anderen Theile, der inneren Arbeit, zu trennen, lediglich auf die Speculation angewiesen, und diese begnügt sich bisher mit der Annahme, daß in einem „vollkommen“ oder „ideellen“ Gase innere Arbeit überhaupt nicht geleistet werde, und daß wenigstens die permanenten Gase dem „vollkommen“ so

nahe stehen, daß man auch bei ihnen von der inneren Arbeit absehen dürfe. Man stützt diese Annahme auf die Vorstellung, daß im gasförmigen Zustande die Massentheilchen schon so weit von einander abstehen, daß die Kräfte, durch welche in festen und flüssigen Körpern innere Arbeit veranlaßt wird, im Gase nur noch eine sehr untergeordnete Wirkung äußern, und daß auch diese durch Verdünnung des Gases noch beliebig vermindert werden könne. Darin liegt offenbar die Voraussetzung, daß die inneren Kräfte, um deren Ueberwindung es sich handeln könnte, von Molekül zu Molekül, d. h. zwischen denjenigen abgegränzten Massencomplexen thätig sind, welche bei Ausdehnung des Gases ihre mittlere Entfernung vergrößern, und daß diese inneren Kräfte Functionen der mittleren Moleculardistanz seyen, welche bei Vergrößerung dieser Distanz abnehmen. Eine nahe liegende Consequenz dieser Voraussetzung ist die, daß für Erwärmung bei constantem Volumen innere Arbeit unabhängig von der größeren oder geringeren Vollkommenheit des Gases überhaupt nicht in Betracht zu ziehen wäre.

Es ist unzweifelhaft, daß man mit dieser Annahme über die Schwierigkeiten, welche in Herstellung der Grundlagen der Thermometrie liegen, glücklich hinweg kommt. Denn nimmt man an, die dem Gase bei constantem Volumen zugeführte Wärme sey schließlich ganz als lebendige Kraft in demselben enthalten, so wird dadurch die Frage, ob man mit den Spannungszunahmen der Luft Zuwächse an lebendiger Kraft mißt, auf eine experimentell zugängliche zurückgeführt, nämlich auf diese: Verhalten sich die Wärmemengen Δw und $\Delta w'$, welche man einer bestimmten Luftmasse bei constantem Volumen zuführen muß, damit dadurch die Expansivkraft die Zunahmen Δp und $\Delta p'$ erfährt, wie diese Spannungszunahmen oder nicht?

Diese Frage ist durch die Versuche von Regnault und Kundt einer günstigen Entscheidung schon ziemlich nahe gebracht.

Aber die Annahme, welche diesen guten Dienst leistet,

ist, für sich betrachtet, nicht so frei von Einwürfen, daß man unbesorgt eine Disciplin von der Bedeutung der Thermometrie auf solcher Grundlage aufbauen dürfte. Sie scheint mir vielmehr schon damals eine heftige Erschütterung erlitten zu haben, als Clausius durch seine auf Grundlage der Krönig'schen Gastheorie durchgeführte Rechnung gefunden hat, daß nicht die ganze dem Gase zugeführte Wärme sich als Wirkung nach außen manifestirt, und deshalb zur Erklärung des Restes innere stationäre Bewegungen in Anspruch nehmen mußte. Nimmt man nun mit Clausius an, das Molekül sey in einer Rotation begriffen (wobei die Bestandtheile Kreise beschreiben), so muß bei Temperaturerhöhung mit der Rotationsgeschwindigkeit auch die Centripetalkraft wachsen, und ist diese durch eine Kraft repräsentirt, deren Größe durch die Entfernung des Bestandtheils von irgend einer Gleichgewichtslage bestimmt wird, so muß sich während der Temperaturerhöhung diese Entfernung ändern, und es wird das Theilchen nach Herstellung des neuen dynamischen Gleichgewichts seinen Kreis mit anderem Durchmesser beschreiben wie zuvor. Die Ueberführung aus der alten in die neue Entfernung wird aber im Allgemeinen nicht ohne Arbeitsleistung geschehen¹⁾. Auch der Umstand, daß chemisch zusammengesetzte Gase durch Temperaturerhöhung allein zerlegt werden können, spricht für eine unter allen Umständen vor sich gehende Ansammlung innerer Spannkraft (potenzieller Energie).

Aus solchen Erwägungen scheint es passend, bei den folgenden Rechnungen, welche ohne eine besondere Voraussetzung über die Art der Wärmebewegung durchgeführt werden, die conventionelle Annahme, daß bei Erwärmung von permanenten Gasen innere Arbeit nicht geleistet werde, aufzugeben, und demnach bei Austheilung

1) Man überzeugt sich, daß die (innere) Arbeit nur in dem Falle verschwindet, daß die Bahnlänge der Atome bei Beschleunigung der Rotation constant bleibt, daß man es also mit einem absolut starren Massencomplexe zu thun hat.

der zugeführten Wärme auch für diese Art von Arbeit einen Posten offen zu halten.

5. Denken wir uns nun zunächst, es werde ein Kilogramm Luft von der Temperatur des schmelzenden Schnees (0°C.) unter dem constanten Drucke einer Atmosphäre (760 Mm. Quecksilber) bis zur Temperatur des gesättigten Wasserdampfes von eben dieser Expansivkraft (100°C.) erwärmt, so kann die zugeführte Wärme sich nur auf äußere Arbeit, innere Arbeit, äußeres Virial und inneres Virial vertheilen.

Nimmt man als Maß für Wärmemengen, wie üblich, diejenige Wärme, welche einem Kilogramm Wasser von 0°C. (bei dem Drucke einer Atmosphäre) zugeführt werden muß, damit dasselbe die Temperatur von 1°C. erhält, so ist nach Regnault's¹⁾ Versuchen die für Durchführung des ganzen Prozesses nöthige Wärmemenge 23,77 oder in mechanischem Maße, wenn das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit zu 424 mk angenommen wird:

$$424 \cdot 23,77 = 10079 \text{ } mk.$$

Die Ausdehnung ist $v_{100} - v_0 = 0,3670_6 v_0$ ²⁾, $v_0 = 0,7734$ Cubikmeter, $p_0 = p_{100} = 10333$ Kilogramm auf das Quadratmeter, daher die äußere Arbeit

$$p_0 (v_{100} - v_0) = 2932 \text{ } mk.$$

Zieht man diese von der zugeführten Wärme ab, so bleiben 7147 mk , von welchen auf den Zuwachs des äußeren Virials verwendet werden

$$\frac{3}{2} p_0 (v_{100} - v_0) = \frac{3}{2} p_0 v_0 \cdot 0,36706 = 4400 \text{ } mk.$$

Somit bleiben noch

$$2747 \text{ } mk$$

als Rest, von welchem derjenige Theil, der nicht zu innerer Arbeit verbraucht worden ist, als Zuwachs des inneren Virials aufzufassen ist. Dieses Rechnungsergebnis beweist unmittelbar, daß im Innern des Gases

1) Regnault, *Mém. de l'Ac. T.* 26 p. 96 — 110. Der von Regnault gegebene Mittelwerth 23,74 ist durch den im Text gebrauchten zu ersetzen, weil Regnault die Temperaturen mit $0 = 0,003665$ rechnet.

2) Regnault, *Mém. de l'Ac. T.* 21 p. 66.

Kräfte thätig sind, durch welche ein namhafter Theil der zugeführten Wärme in der einen oder andern Weise beansprucht wird, und wir sind dem Vorausgehenden gemäß angewiesen, zu untersuchen, ob diese Kräfte Functionen der Molekulardistanz sind oder nicht.

6. Für innere Kräfte, welche von Massentheilchen zu Massentheilchen wirken und Functionen (φ) der Entfernung (r) dieser Theilchen sind, hat schon Clausius¹⁾ nachgewiesen, daß das Virial die Form

$$\frac{1}{2} \sum [r \varphi(r)]$$

hat, wobei die Summation auf alle Combinationen der Theilchen zu je zweien auszudehnen ist. Zugleich ist zu bemerken, daß hierbei von dem während einer Periode der stationären Bewegung mittleren Werthe dieser Summe die Rede ist, welcher Mittelwerth übrigens bei unendlich vielen die gleiche Art der Bewegung ausführenden Theilchen dem in einem bestimmten Momente stattfindenden Werthe deshalb gleich gesetzt werden darf, weil die unendliche Verschiedenheit der Phase bewirkt, daß gleichzeitig stattfindet, was bei dem einzelnen Theilchen successive während der Periode auftritt.

Sind also die inneren Kräfte Functionen der Molekulardistanz, so ist auch ihr Virial eine solche Function, und es muß durch eine Aenderung jener Distanz, wie sie durch Ausdehnung bei constanter Temperatur hervor gebracht wird, der Werth des Virials im Allgemeinen²⁾ eine Aenderung erfahren. Zugleich müßte eine Ausdehnung, gleichviel ob sie mit oder ohne Veränderung der Temperatur vorgenommen wird, im Allgemeinen mit innerer Arbeit verbunden seyn.

Es wird deshalb zunächst der Einfluß ermittelt, den Ausdehnung der Luft bei constanter Temperatur auf den Werth des inneren Virials hat, und dann derjenige Theil der inneren Arbeit berechnet, welcher von Kräften ab-

1) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 141 S. 124.

2) Diese Aenderung würde nur dann nicht eintreten, wenn die Kräfte der negativ ersten Potenz der Entfernung proportional wären.

hängt, die sich mit der mittleren Entfernung der Moleküle ändern.

7. Aenderung des inneren Virials.

Verbindet man mit der Gleichung

$$cT = \frac{3}{2} p_1 v_1 + J_1,$$

welche sich auf irgend eine Temperatur T und Expansivkraft p_1 eines Kilogramms Gas beziehen soll, eine zweite

$$cT = \frac{3}{2} p_2 v_2 + J_2,$$

welche für dieselbe Temperatur und eine andere Expansivkraft p_2 derselben Masse gilt, so folgt allgemein:

$$J_2 - J_1 = \frac{3}{2} (p_1 v_1 - p_2 v_2);$$

Durch diese Gleichung ist die Aenderung dargestellt, welche das innere Virial J in Folge einer Dichtigkeitsänderung bei constanter Temperatur erfährt.

Nun ist nach Regnault's¹⁾ Versuchen über die Compressibilität der Gase für alle Gase mit Ausnahme des Wasserstoffs, wenn

$$p_2 > p_1$$

umgekehrt:

$$p_2 v_2 < p_1 v_1,$$

somit $J_2 > J_1$, wenn J_2 bei gleicher Temperatur zu einer größeren Dichtigkeit gehört, als J_1 . Das heißt:

In atmosphärischer Luft nimmt das innere Virial zu Gunsten des äußeren ab, wenn man das Gas bei constanter Temperatur ausdehnt. Die Ausdehnung bewirkt demnach, daß ein Theil der im Gase enthaltenen lebendigen Kraft, welcher vorher durch innere Kräfte gleichsam gefesselt war, nun frei wird und nach außen hin wirksam.

Um durch Zahlen eine Vorstellung von dem ungefähren Betrage dieser Abnahme des inneren Virials zu erhalten, kann man den Werth 1,0014 benutzen, welchen Regnault für $\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2}$ erhielt, als p_1 nahe 760 Mm., $\frac{v_1}{v_2} = 2$ und die Temperatur nicht weit von 0° C. war.

1) Regnault, *Mém. de l'Ac. T.* 21 p. 329—428.

Man erhält dann

$$J_2 - J_1 = 16,5 \text{ mk.}$$

Um ferner die Aenderung des inneren Virials zu berechnen, welche durch Ausdehnung einer Luft von 100° C. um 0,36706 ihres Volumens (bei constanter Temperatur) veranlaßt wird, kann man die Versuche über die sogenannten Ausdehnungscoefficienten der Luft in folgender Weise benutzen.

Wird ein Kilogramm Luft von 0° C. und 760 Mm. Expansivkraft bei constantem Volumen bis 100° C. erwärmt, so wächst die Expansivkraft so, daß $\frac{p_{100}}{p_0} = 1,3668$ wird. Durch Erwärmung derselben Luft bei constantem Druck wächst das Volumen von v_0 auf v_{100} , und wird $\frac{v_{100}}{v_0} = 1,3670_6$. Denkt man sich diese Luft nun von dem ersten Endzustande in den zweiten, minder dichten, bei constanter Temperatur übergeführt, so geht das Produkt $p_2 v_2 = p_{100} v_0$ in $p_1 v_1 = p_0 v_{100}$ über, und es wird für diesen Fall

$$J_2 - J_1 = \frac{3}{2}(p_0 v_{100} - p_{100} v_0) = \frac{3}{2} p_0 v_0 \left(\frac{v_{100}}{v_0} - \frac{p_{100}}{p_0} \right) = 3,1 \text{ mk.}$$

Es ergibt sich demnach durchaus Abnahme des inneren Virials als Wirkung der Ausdehnung.

Daraus folgt zunächst und unmittelbar, daß von der durch den obigen Rest von 2747 mk angedeuteten Zunahme des inneren Virials nichts auf Rechnung der dort mit der Temperaturerhöhung verbundenen Ausdehnung zu setzen ist.

Ferner ist durch diese Betrachtung erwiesen, daß in der Luft innere Kräfte thätig sind, welche von Molekül zu Molekül wirken und von der Moleküldistanz abhängen.

Endlich läßt sich auch über die Natur dieser Kräfte etwas aussagen, dieses nämlich: daß ihre Wirkungen bei Vergrößerung der mittleren Entfernung rascher abnehmen, als solche, welche der negativ ersten Potenz der Entfernung proportional sind. Bezeichnet man nämlich, weil es vorerst zweifelhaft ist, ob das ganze innere Virial J aus

diesen Kräften gebildet ist oder nicht, das Virial der Kräfte, welche von der Molekulardistanz abhängen mit i , so ist

$$i = \frac{1}{2} \sum r \varphi(r)$$

und da eben nachgewiesen wurde, daß

$$\frac{di}{dr} < 0,$$

zunächst $\sum [r d\varphi(r) + \varphi(r) dr] < 0$.

Denkt man sich nun, daß die Ausdehnung in der Weise erfolgt, daß alle mittleren Entfernungen der Moleküle wachsen, so ist, da $\varphi(r)$ als Ausdruck für eine anziehende Kraft sein positives Vorzeichen für jedes r beibehält $\sum \varphi(r) dr$ nothwendig positiv, folglich $\sum r d\varphi(r)$ negativ und dem absoluten Werthe nach größer als jene Summe. Setzt man nun $\varphi(r) = k r^m$, so folgt leicht

$$k(m-1) \sum \left(\frac{dr}{r^m} \right) > 0$$

und daraus $m > 1$.

Weitere sehr bemerkenswerthe Schlüsse, welche durch Vergleichung dieser Resultate mit den in No. 5 erhaltenen gezogen werden können, gewinnen die nöthige Präcision und Sicherheit erst durch das Ergebniß einer hier anzuordnenden Untersuchung über die (innere) Arbeit, welche bei Gelegenheit des in No. 5 durchgeführten Prozesses von denjenigen inneren Kräften geleistet wird, deren Existenz und Art so eben aus den Abweichungen der Luft vom Mariotte'schen Gesetze erkannt wurde.

8. Die Molekulararbeit.

Zunächst ist die gesammte innere Arbeit in zwei Summanden auszuscheiden, von welchen der eine $(m_r - m_0)$, welcher sich auf die von Molekül zu Molekül wirkenden Kräfte bezieht, nur dann in Betracht kommt, wenn sich die mittlere Entfernung der Moleküle bleibend ändert. Dieser Summand soll im folgenden kurz die Molekulararbeit heißen. Der zweite Summand soll mit dem Zeichen $(l_r - l_0)$ eingeführt werden und die Arbeit darstellen,

welche etwa auf Ausdehnung des Molekularvolumens selbst verwendet wird. Diese Wirkung kann man sich als Folge einer Geschwindigkeitszunahme der Bestandtheile des Moleküls, somit als Function der Temperaturerhöhung denken, und es ist offenbar, daß sie ebensowohl bei constantem Volumen als bei Veränderung desselben stattfinden kann.

Ferner soll die Wärmemenge, welche Behufs einer Temperaturerhöhung bei constantem Drucke zugeführt wird, mit w_p , die Wärmezufuhr, durch welche bei constantem Volumen die gleiche Temperaturerhöhung bewirkt wird, mit w_v bezeichnet werden.

Man erhält dann, wenn die Erwärmung in beiden Fällen an der Gewichtseinheit Gas von der gleichen Anfangstemperatur (0°C.) und Dichtigkeit aus vorgenommen wird, die beiden Gleichungen:

$$\frac{1}{A} w_p = p_0 (v_r - v_0) + \frac{3}{2} p_0 (v_r - v_0) + (J_r - J_0) \\ + (m_r - m_0) + (l_r - l_0)$$

$$\frac{1}{A} w_v = \frac{3}{2} v_0 (p_r - p_0) + (J_r - J_0) + (l_r - l_0)$$

und durch Subtraction:

$$\frac{1}{A} (w_p - w_v) = p_0 (v_r - v_0) + (m_r - m_0) + (J_r - J_r) \\ + \frac{3}{2} (p_0 v_r - p_r v_0).$$

Nun ist aber den Ausführungen in No. 7 gemäß allgemein

$$J_r - J_r + \frac{3}{2} (p_0 v_r - p_r v_0) = 0$$

und man erhält für die Molekulararbeit

$$m_r - m_0 = \frac{1}{A} (w_p - w_v) - p_0 (v_r - v_0).$$

Subtrahirt man also die bei der Ausdehnung unter constantem Drucke geleistete äußere Arbeit von dem dabei erforderlichen Mehraufwande an Wärme, so erhält man nicht die gesammte innere Arbeit, sondern nur denjenigen Theil derselben, welcher von den von Molekül zu Molekül wirkenden Kräften abhängt.

Um die Molekulararbeit ($m_r - m_0$) für einzelne Gase und Temperaturerhöhungen berechnen zu können, ist die Kenntniss der Differenz $w_p - w_v$ erforderlich.

Ueber w_p ist für viele Gase durch direkte, hinreichend sichere Versuche entschieden. Insbesondere darf man für ein Kilogramm Luft den über ein großes Temperatur- und Dichtigkeits-Intervall ausgedehnten Versuchen Regnaults gemäß setzen

$$w_p = 0,2377 \frac{p_r - p_0}{0,003668 p_0},$$

wenn p_0 der bei 0° C. stattfindende Druck von 760 Mm. auf Luft ist, welche, im Luftthermometer auf constantem Volumen erhalten, die Temperaturerhöhung des Kilogramms Luft mitmacht.

Was hingegen w betrifft, so können mit einiger Sicherheit zur Berechnung desselben nur diejenigen Versuche benützt werden, welche zur Ermittlung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls angestellt worden sind, und zu dem bekannten w_p noch das Verhältniß $\frac{w_p}{w}$ liefern. Obwohl dieses Verhältniß in die Formel für die Schallgeschwindigkeit mittelst einer Differenzialgleichung eingeführt wird, welche aus der Gleichung $p v = T \text{ Const.}$ abgeleitet zu werden pflegt und diese Gleichung unsere Gleichung I als speciellen Fall enthält, so läßt sich doch leicht nachweisen, daß dem Coefficienten der Schallgeschwindigkeitsformel die Bedeutung $\frac{w_p}{w}$ unabhängig von der genannten Gleichung zukommt. Mit Rücksicht hierauf ist es erlaubt, zu setzen:

$$\frac{w}{w_p} = \frac{u^2 s}{p g},$$

worin u die Schallgeschwindigkeit, s das specifische Gewicht, p die Expansivkraft der Luft, g die Beschleunigung der Schwere bezeichnet.

Legt man den schon für trockene Luft von 0° C. und 760 Mm. Druck, sowie für mittlere Beschleunigung corrigirten Werth

$$u = 332,25$$

nach Moll und van Beck zu Grunde und setzt demgemäß $s = 1,293$, $g = 9,806$, $p = 10333$, so findet man

$$\frac{w_p}{w_v} = 1,408.$$

Würde man aber der Rechnung eine Schallgeschwindigkeit zu Grunde legen, welche um 1,21 Meter von der angenommenen differirt, so würde dadurch die zweite Decimale um eine Einheit verändert werden. Auf 1 Meter darf aber wohl die Unsicherheit angeschlagen werden, welche zur Zeit noch über u besteht.

Sehr bemerkenswerth für die vorliegende Frage sind die Differenzialversuche von Kundt¹⁾, denen gemäß Aenderungen der Temperatur von 0° C. bis 100° C. und Aenderungen der Dichtigkeit, welche durch Werthe von p zwischen 380 Mm. und 1780 Mm. hervorgebracht wurden, keinen Einfluß auf die zweite Decimale des Verhältnisses

$\frac{w_p}{w_r}$ üben.

Dürfte man den Resultaten Kundts die verallgemeinerte Bedeutung beilegen, daß dieses Verhältniß von Dichtigkeit und Temperatur unabhängig sei, so würde folgen:

$$w_r = \frac{0,2377}{1,41} \cdot \frac{p_r - p_0}{0,003668 p_0} = 0,1686 \frac{p_r - p_0}{0,003668 p_0},$$

und man erhielte für atmosphärische Luft allgemein:

$$m_r - m_0 = \frac{1}{A} 0,0691 \frac{p_r - p_0}{0,003668 p_0} - p'_0 (v'_r - v'_0).$$

Als direkt bewiesen kann man diesen Ausdruck für den in No. 5 numerisch durchgerechneten Fall ansehen, nämlich für die Arbeit $m_{100} - m_0$, welche verrichtet wird, wenn 1 Kilogramm Luft unter dem constanten Drucke von 760 Mm. von 0° C. bis 100° C. erwärmt wird. Es ist dann $\frac{p_r - p_0}{p_0} = 0,3668$ und $p'_0 (v'_r - v'_0) = 2934$ zu setzen, und es bleibt

$$m_{100} - m_0 = - 2 \text{ Meterkilogramm.}$$

Das für diese Art innerer Arbeit erhaltene Vorzeichen kann hier offenbar nur als zufällig angesehen werden, da eine Einheit der dritten Decimale des Verhältnisses $\frac{w_p}{w_r}$ den

1) Kundt, Pogg. Ann. Bd. 135, S. 527.

Minuenden um 4 bis 5 mk ändert, so daß z. B. die Annahme 1,411 schon einen positiven Werth für $m_{100} - m_0$ ergeben würde.

Somit ist das Rechnungsergebnis dahin zu verstehen, daß sich für eine bei Ausdehnung der Luft um 0,36706 ihres Volumens geleistete Molekulararbeit ein nachweisbarer Werth überhaupt nicht ergibt¹⁾.

9. Fassen wir nun die bisherigen Resultate zusammen, so ergab sich, daß bei der mit Ausdehnung unter constantem Druck verbundenen Temperaturerhöhung eines Kilogramms Luft um 100° C. für die Summe aus geleisteter innerer Arbeit und Zuwachs des inneren Virials ein Aufwand von 2746 mk gemacht wird, welcher mehr als den vierten Theil der gesammten zugeführten Wärme ausmacht.

Ferner haben die Rechnungen über das innere Virial auf Kräfte geführt, welche von Molekül zu Molekül wirken und solche Functionen der Entfernung sind, welche mit wachsender Entfernung abnehmen.

Endlich konnte nachgewiesen werden, daß zur Ueberwindung dieser Kräfte bei Ausdehnung um 0,36706 des Volumens ein merklicher Aufwand an Arbeit nicht gemacht wird.

Daraus folgt, daß die von Molekül zu Molekül wirkenden Kräfte, auf deren Existenz aus den Ab-

- 1) Zu dem gleichen Resultate einer nicht mit Sicherheit nachweisbaren Molekulararbeit kommt man bei den Gasen: Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Stickoxydul, Kohlensäure, Ammoniak, Salzsäure, Salzäther, Schwefelkohlenstoff, wenn man die von Regnault ermittelten C_p mit den von Masson *Comptes rend. T. 44 p. 464* gegebenen Werthe der Schallgeschwindigkeit combinirt und letzteren denselben Grad der Sicherheit beilegt wie dem für Luft angewendeten. Für Schwefelige Säure, Wasserdampf, Aether, Schwefelwasserstoff erhält man negative, für Sumpfgas und ölbildendes Gas positive Arbeit. Dieses läßt den Schluß zu, daß Geringfügigkeit der Molekulararbeit charakteristische Eigenschaft aller Gase und Dämpfe ist; daß innere Arbeit überhaupt nicht geleistet werde, ist jedoch damit nicht bewiesen, und auch nicht wahrscheinlich gemacht.

weichungen der Luft vom Mariotte'schen Gesetze geschlossen wird, nicht die einzigen in der Luft thätigen und für die Erwärmung in Betracht zu ziehenden inneren Kräfte sind.

Denn wollte man dieses annehmen, so müßte der ganze Rest von 2746 *mk* als Zuwachs ihres (inneren) Virials angesehen werden. Nun kann aber das Virial dieser Kräfte nur dadurch wachsen, daß die mittlere Entfernung der Moleküle abnimmt; folglich müßte die mit der Ausdehnung zugleich erfolgte Temperaturerhöhung, d. h. die Geschwindigkeitszunahme der Moleküle eine Abnahme der mittleren Entfernung verursacht haben. Dieses ist aber unmöglich, da die Zunahme der Geschwindigkeit einer stationären Bewegung, welche nach wie vor einen bestimmten Raum ausfüllen soll, in den Fällen, wo sie überhaupt eine Aenderung der mittleren Entfernung zur Folge hat, in demselben Sinne wirken muß wie die Ausdehnung, nämlich zur Vergrößerung des mittleren Abstandes.

Von denjenigen inneren Kräften, zu deren Annahme der Rest von 2746 *mk* zwingt, muß gesagt werden, daß sie zwischen den Bestandtheilen des Moleküls thätig sind, und daß sich ihre Wirksamkeit auf diese Bestandtheile beschränkt. Man kann sie kurz Atomkräfte nennen. Dabei ist der Begriff des Molekularbestandtheils (Atoms) im weitesten Sinne gefaßt, und auch der um das Molekül verdichtete Lichtäther mit eingerechnet.

Nehmen wir nun wieder die Gleichung vor, welche sich auf Erwärmung eines Kilogramms Luft bei constantem Volumen bezieht:

$$\frac{1}{A} w_0 = \frac{3}{2} v_0 (p_x - p_0) + (J_x - J_0) + (l_x - l_0),$$

ersetzen darin w_0 durch $0,1686 \frac{p_x - p_0}{\alpha p_0}$, und bringen die Zunahme des äußeren Virials in die Form

$$\frac{3}{2} \alpha v_0 p_0 \frac{p_x - p_0}{\alpha p_0},$$

so folgt

$$(J_r - J_0) + (l_r - l_0) = \left(\frac{1}{A} 0,1686 - \frac{3}{2} \alpha p_0 v_0\right) \frac{p_r - p_0}{\alpha p_0}$$

und für Erwärmung Luft von normaler Dichtigkeit

$$\left(\frac{1}{A} = 424 \text{ mk}, \alpha = 0,003668, v_0 = 0,7734 \text{ Cm.}, p_0 = 10333 k\right)$$

$$(J_r - J_0) + l_r - l_0 = 27,51 \frac{p_r - p_0}{\alpha p_0} \text{ mk} \dots$$

während die ganze zugeführte Wärme

$$71,49 \frac{p_r - p_0}{\alpha p_0} \text{ mk}$$

beträgt:

Hier ist nun $J_r - J_0$ der Hauptsache nach ¹⁾ als Zunahme des Virials von Atomkräften, d. i. als Zuwachs an lebendiger Kraft einer selbstständigen Atombewegung anzusehen, und $l_r - l_0$ ist die durch Ueberwindung von Atomkräften geleistete Arbeit.

Wir kommen also zu dem Schlusse, daß die Summe aus diesen beiden Größen den Graden der Celsius'schen Scala des Luftthermometers proportional ist.

Andererseits ist gemäß der Gleichung (3)

$$c(T - T_0) = \frac{3}{2} \alpha v_0 p_0 \frac{p_r - p_0}{\alpha p_0} + (J_r - J_0)$$

zur Rechtfertigung des Temperaturmaßes erforderlich, daß $(J_r - J_0)$ d. h. die Zunahme der lebendigen Kraft der Atombewegung für sich allein den Graden der Scala proportional sey.

Zur Erfüllung dieser Bedingung ist aber hinreichend, daß die Arbeit $(l_r - l_0)$ entweder Null oder dem andern Summanden $(J_r - J_0)$ proportional ist.

- 1) Es ist nämlich die Abnahme, welche das Virial der Molekularkräfte durch die Zunahme der mittleren Geschwindigkeit der Molekularbewegung erfahren hat, in die Berechnung der Summe $(J_r - J_0) + (l_r - l_0)$ mit eingegangen, so daß die Summe aus dem Zuwachs an lebendiger Kraft der Atombewegung und aus der inneren Arbeit etwas größer ist als die gegebene Zahl. Der Einfluß ist von der Ordnung der Abweichungen der Luft vom Mariotte'schen Gesetze, betrifft somit die zweite Decimale des Coefficienten 27,51 und kann bei der folgenden Discussion der Hauptfrage vernachlässigt werden.

Da zudem der Fall $(l_r - l_0) = 0$ als ein besonderer Fall der Proportionalität angesehen werden kann, so läßt sich das Resultat der Untersuchung in folgender Weise formuliren:

Indem wir die Temperaturerhöhung durch die Spannungszunahme der Luft bei constantem Volumen messen, machen wir die Voraussetzung, daß die bei der Erwärmung für die Vergrößerung der mittleren lebendigen Kraft der Atombewegung verlorenen, also in Spannkraft umgesetzte Arbeit der gleichzeitigen Zunahme dieser lebendigen Kraft proportional ist.

Verlangen wir also von einem „idealen“ Gase, daß es uns durch seine Spannungszunahme ein Maß für die Zunahme der lebendigen Kraft der Wärmebewegung liefere (oder wie man sich kurz auszudrücken pflegt, daß es dem Gay-Lussac'schen Gesetze folge), so tritt zu den Forderungen des Mariotte'schen Gesetzes und der constanten Wärmecapacität noch diese: daß die während der Erwärmung in Spannkraft umgesetzte Atomarbeit der Zunahme der lebendigen Kraft der Atombewegung proportional sey.

10. Die Frage, in wie weit diese Voraussetzung erfüllt ist, läßt sich ohne Annahme über die Natur der Atomkräfte nicht weiter verfolgen.

Indessen kann man mit Hilfe der ziemlich allgemeinen Annahme, daß auch diese Kraft, welche zwischen den Bestandtheilen des Moleküls thätig ist, Function der Entfernung ist, die Sache noch etwas weiter führen.

Bezeichnet man nämlich mit $\varphi(r)$ die Kraft, welche zwischen zwei um die Länge r von einander entfernten Atomen wirkt, und bildet die Function

$$\Psi(r) = \int \varphi(r) dr,$$

ferner die auf alle Combinationen der Atome des Moleküls zu je zweien ausgedehnte Summe

$$\sum \Psi(r)$$

so stellt diese Summe (mit entgegengesetztem Vorzeichen)

den Werth des Potentials ¹⁾ des Moleküls auf sich selbst für den Augenblick dar, in welchem die Entfernungen (r) stattfinden. Sind unzählige in verschiedenen Bewegungsphasen begriffene Atome zum Molekül vereinigt, so ist dieses zugleich der Mittelwerth für das Potential der stationären Atombewegung. Ist hingegen die Anzahl der Atome eine beschränkte, oder die Phasen gleich, so ist der Mittelwerth der Summe erst herzustellen, indem man die durch die Umlaufszeit des Atoms dividirten Zeitintegrale addirt und also

$$\Sigma \frac{1}{i} \int_0^i \Phi(r) di$$

bildet. Der Mittelwerth soll im Anschlusse an Clausius durch $\Sigma \overline{\Phi(r)}$ bezeichnet werden.

Wird die Bewegung der Bestandtheile in Folge der Wärmezufuhr beschleunigt, bis sich ein zweiter stationärer Zustand hergestellt hat, und ist nun der Mittelwerth des Potentials

$$\Sigma \overline{\Phi(r_1)}$$

geworden, so ist die gesammte dabei von der Wärme geleistete Arbeit, oder die Zunahme der potenziellen Energie durch die Differenz

$$\Sigma \overline{\Phi(r_1)} - \Sigma \overline{\Phi(r)}$$

dargestellt. Andererseits ist die durch dieselbe Ursache veranlaßte Zunahme der mittleren lebendigen Kraft (der actuellen Energie) dieser stationären Atombewegung durch die Differenz der den beiden Zuständen entsprechende Werthe des Virials gegeben:

- 1) Clausius (Pogg. Ann. Bd. 141 S. 124) hat dafür den neuen Namen „Ergal“ vorgeschlagen, indem er den Namen Potential für den besonderen Fall aufgespart wissen will, wo $\varphi(r) = \frac{k}{r^2}$ ist. So sehr ein neuer passender Name für einen neuen Begriff (z. B. Virial) erwünscht ist, so scheint es hier doch näher zu liegen den geläufigen Namen des Potentials zu verallgemeinern. Das Vorzeichen wird hier deshalb geändert, damit die von der Wärme (durch Ueberwindung der Molekularkräfte) geleistete Arbeit das positive Vorzeichen erhält.

$$\frac{1}{2} \overline{\Sigma r_1 \varphi(r_1)} - \frac{1}{2} \overline{\Sigma r \varphi(r)}.$$

Somit läßt sich die Bedingung, unter welcher unser Temperaturmaß der Definition entspricht, durch die Gleichung

$$\overline{\Sigma \Phi(r_1)} - \overline{\Sigma \Phi(r)} = \frac{\beta}{2} \left[\overline{\Sigma r_1 \varphi(r_1)} - \overline{\Sigma r \varphi(r)} \right]$$

formuliren.

Diese Gleichung ist im Allgemeinen nicht erfüllt, und wir kommen daher zu dem Schlusse, daß man bei Anwendung des Luftthermometers eine specielle Voraussetzung über die Natur der Atomkräfte macht, welche Voraussetzung durch die Differentialgleichung

$$\frac{2-\beta}{\beta} \Sigma \varphi(r) dr = \Sigma r d\varphi(r)$$

ausgedrückt ist.

Es hat schon Clausius ¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß wenn die Kraft $\varphi(r)$ irgend einer von (-1) verschiedenen Potenz der Entfernung proportional ist, zwischen dem Virial und dem Mittelwerthe des „Ergals“ Proportionalität besteht, indem für $\varphi(r) = kr^n$

$$\frac{1}{2} r \varphi(r) = \frac{n+1}{2} \int \varphi r dr$$

ist. Macht man diese Annahme über die Atomkraft $\varphi(r)$, so ergibt sich für das Verhältniß (β) der Arbeit zur Zunahme an lebendiger Kraft

$$\beta = \frac{2}{n+1},$$

und man bemerkt leicht, daß sich auch nicht alle Werthe von n mit der Erfahrung vertragen. Denn, wie oben nachgewiesen, ist mit der Temperaturerhöhung der Luft ein namhafter der Atombewegung zu Gute kommender Wärmearaufwand verbunden. Setzt man aber $n = -2$, oder $n = -3$, so fällt die Arbeit nicht nur negativ aus, sondern zugleich so groß, daß die Summe aus dem Zuwachs des Potentials und des Virials, also die ganze der

1) Pogg. Ann. Bd. 142 S. 450.

Atombewegung zugeführte Wärme im ersteren Falle negativ, im zweiten Null würde. Es sind also die Annahmen $n = -2$, und $n = -3$ von den möglichen auszuschließen. Was die größeren negativen Werthe von n betrifft, so erscheinen sie zwar nicht in offenem Widerspruch mit der cit. Erfahrung; allein da dabei die Arbeit immer negativ ausfällt, also von den Atomkräften geleistet würde, so haben sie offenbar eine äußerst geringe Wahrscheinlichkeit, weil der Gedanke, daß bei Temperaturerhöhung die Cohäsionskräfte Arbeit leisten, statt überwunden zu werden, unserer ganzen auf vielfältige Erfahrung gestützten Auffassung einer Wärmewirkung widerspricht.

Es bleiben also die positiven Werthe von n mit Ein-
schluß von 0 zulässig, da diesen durchaus positive, d. h. durch Ueberwindung der Atomkräfte geleistete Arbeit entspricht. Die wahre Wärmecapacität der Luft ist dann mittelst des Werthes von n aus der Formel

$$0,1686 \frac{43,98 + \frac{n+1}{n+3} 27,51}{71,49}$$

zu berechnen, und nähert sich dem 0,1686, d. h. der specifischen Wärme bei constantem Volumen um so mehr, je größer n ist, d. h. je mehr das Molekül sich einem starren Systeme nähert.

11. Es liegen Arbeiten vor, welche den im Vorausgehenden behandelten Gegenstand von einer andern Seite beleuchten.

Die Carnot'sche Function ist eine für alle Körper gleiche Temperaturfunction. Es hindert deshalb nichts, den reciproken Werth dieser Function als die (absolute) Temperatur zu definiren und verschiedene Werthe desselben mit den Angaben des Luftthermometers zu vergleichen. Gelingt dabei der Nachweis der Proportionalität, so ist die direkte Meßbarkeit der Carnot'schen Function nachgewiesen und damit für die Wärmelehre ein großer Gewinn erzielt. In dieser Richtung ist die Temperaturfrage von Thomson und Joule behandelt worden

und es scheint, daß ihre Bemühungen soweit von Erfolg waren, als dieses die Sicherheit der experimentellen Bestimmungen zuließe. Indessen dürfte man, selbst wenn der Nachweis der Proportionalität evident wäre, die Frage damit nicht für abgeschlossen erklären. Denn wir verlangen, nachdem die gegenseitige Umsetzbarkeit von Arbeit und Wärme constatirt ist, eine durch die Mechanik unzweideutig bestimmte GröÙe, worauf wir den Begriff der Temperatur gründen.

Hier treten nun die Arbeiten von Boltzmann¹⁾ und Clausius²⁾ ein, welche zeigen, wie man in den Gleichungen der Wärmetheorie etwas der lebendigen Kraft einer stationären (unter dem Einfluß conservativer Kräfte vor sich gehenden) Bewegung der elementaren Bestandtheile Proportionales³⁾ an die Stelle des reciproken Werthes der Carnot'schen Function setzen kann.

Man bemerkt, daß durch Zusammenfassung dieser Resultate unser Temperaturmaß ebenfalls gerechtfertigt, d. h. die Proportionalität der Grade des Luftthermometers mit der eingangs als Temperaturerhöhung definirten GröÙe nachgewiesen wird.

Läßt man diesen Nachweis gelten, dann werden die letzten Hypothesen, von deren Erfüllung hier die Zulässigkeit des Luftthermometers abhängig erscheint, zu Folgerungen, die vielleicht einige Beachtung verdienen.

12. Um den Gegenstand abzuschließen, ist es nicht unpassend, hier noch zu zeigen, wie man von der Gleichung (I) mittelst einer neuen Hypothese auf die „absolute Temperatur“ übergeht.

Der Ausdruck $\frac{p_x - p_0}{\alpha p_0}$ bezeichnet eine Zahl, welche unter Voraussetzung der Gleichung (I) angiebt, wie viele

1) Boltzmann, Sitzungsberichte der Wiener Akademie d. W. Bd. 53 und Pogg. Ann. Bd. 143 S. 211.

2) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 142 S. 433.

3) Bei Clausius genau dasselbe, was hier unter der Temperatur verstanden ist.

Wärmemengen w die Masseneinheit Luft bei der Temperatur T mehr enthält, als bei der Temperatur T_0 .

Versteht man unter letzterer (T_0) die Temperatur des schmelzenden Schnees, nimmt $\alpha = 0,003668$ und setzt $p_T = 0$, so erhält man nahezu

$$\frac{p_T - p_0}{\alpha p_0} = -273.$$

Nennt man T_1 die Temperatur derjenigen Luft, welche keine Expansivkraft besitzt, so ist

$$c T_1 = c T_0 - 273 w$$

d. h. die Masseneinheit Luft verliert von ihrem Vorrath an leb. Kraft mit ihrer Expansivkraft (p_0) zugleich 273 solche Wärmemengen wie sie deren eine bei der Temperaturerhöhung von 0°C. bis 1°C. gewinnt.

Fügt man die Annahme bei, daß eine Luft ohne alle Expansivkraft auch keinen Wärmeinhalt mehr habe, so ist $c T_1 = 0$ und $c T_0 = 273 w$; d. h. die Luft besitzt bei der Temperatur 0°C. 273 mal so viel Wärme als bei der Temperaturerhöhung um 1°C. in Form von leb. Kraft in sie übergeht.

Verlegt man den Nullpunkt der Celsius'schen Scala nach dem Punkte -273 der gewöhnlichen Scala indem man setzt

$$c T = \left(273 + \frac{p_T - p_0}{\alpha p_0} \right) w$$

so hat man rechts den gesammten Wärmeinhalt der Luftmassen-Einheit; und in der Zahl $\left(273 + \frac{p_T - p_0}{\alpha p_0} \right)$ eine Maßzahl dafür.

Während also $t = \frac{p_T - p_0}{\alpha p_0}$ nur der Veränderung des Wärmeinhaltes proportional und demgemäß ein relatives Maß ist, wird $273 + \frac{p_T - p_0}{\alpha p_0} = T$ zu einem Maß des absoluten Wärmeinhaltes oder der absoluten Temperatur der Luft.

Man beweist dann leicht, daß sich auch in jedem an-

deren Körper die lebendige Kraft der Wärmebewegung bei verschiedenen Temperaturen wie die diesen Temperaturen entsprechenden um 273 vermehrten Zahlen der Celsius'schen Scala des Luftthermometers verhält.

Will man zwar die Gleichung I annehmen, aber auf Einführung des Begriffes der absoluten Temperatur mit der ihm hier gegebenen Deutung verzichten, weil er die Gleichung I bis zu einem Grade beansprucht, bis zu welchem der Versuch auch nicht annähernd vorzudringen vermag, oder weil man Anstand nimmt, den Wärmehalt mit der Expansivkraft zugleich verschwinden zu lassen, so haben die Zahlen der Celsius'schen Scala des Luftthermometers die Bedeutung, daß sie sich verhalten, wie die Differenzen, um welche sich der Wärmehalt eines beliebigen Körpers von seinem Wärmehalt bei der Temperatur des schmelzenden Schnees unterscheidet.

Kaiserslautern im Oktober 1872.

VI. *Ueber den Nebenstrom; von* *K. W. Knochenhauer.*

Zweite Abtheilung.

(Fortsetzung von Erg. Bd. V. S. 470.)

II. **Z**um Beweise, daß der Nebenstrom dem Hauptstrom gleichartig ist, zu ihm in entgegengesetzter Richtung durch den parallelen Draht verläuft und nicht den galvanischen Gesetzen der Induction folgt, stelle ich in diesem zweiten Abschnitt die Thatsachen zusammen, welche unter Einwirkung eines Eisendrahtbündels beobachtet werden.

In die innere Röhre der beiden Spiralen I und II (Erg. Bd. V S. 481) wurde ein ihren Querschnitt aus-