	$\frac{N_1}{N_2} = \frac{288}{442}$	$\frac{44,8}{685,2}$
Wasserdampf-Wasserstoff	0,719	0,693
„ -Kohlensäure	0,151	0,132
„ -Luft	0,227	0,204
	$\frac{N_1}{N_2} = \frac{238}{490,6}$	$\frac{68,6}{664,1}$
Alkoholdampf-Wasserstoff	0,374	0,382
„ -Kohlensäure	0,0684	0,0687
„ -Luft	0,0986	0,1046
	$\frac{N_1}{N_2} = \frac{215,6}{509,4}$	$\frac{146}{579,5}$
Aether-Wasserstoff	0,296	0,297
„ -Kohlensäure	0,0552	0,0553
„ -Luft	0,0776	0,0775

Eine Vergleichung dieser Werthe zeigt, dass die Unterschiede für die gleichen Combinationen nur klein sind, oder dass das Verhältniss N_1/N_2 für die Versuche von geringem Einfluss ist. Ferner ist es beachtenswerth, dass die für den Wasserdampf bestimmten Werthe von den nach der Stefan'schen Formel berechneten Coëfficienten (§ 5), mit Ausnahme von Wasserdampf-Kohlensäure, nur wenig abweichen. Hierdurch erscheint die Verwendung der Stefan'sche Formel gerechtfertigt, um die moleculare Weglänge der Dämpfe wenigstens annähernd zu berechnen.

Hohenheim, im Februar 1884.

II. *Ueber eine von Hrn. Bartoli entdeckte Beziehung der Wärmestrahlung zum zweiten Hauptsatze; von Ludwig Boltzmann in Graz.*

Bei Gelegenheit meines Referates über Eddy's „radiant heat as an exception of the second law of thermodynamics"[1]) wurde ich durch die Güte Hrn. Prof. E. Wiedemann's auf eine interessante Abhandlung Bartoli's[2]) aufmerksam ge-

1) Eddy, Beibl. 7. p. 251. 1883.

2) Bartoli, Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore, Florenz bei Le Monnier 1876.

macht. Nebst einer sehr vollständigen Uebersicht über die Vorgeschichte der Radiometer und sorgfältigen eigenen Beobachtungen darüber (wovon besonders das Studium der Bedingungen wichtig sein dürfte, unter denen allein empfindliche Drehwagen gegen den störenden Einfluss radiometrischer Kräfte geschützt werden können) enthält dieselbe den Nachweis einer neuen *Beziehung der strahlenden Wärme zum zweiten Hauptsatze*. Obwohl meine Ansichten über diesen Gegenstand, der auch im Referate der Fortschritte der Physik über Bartoli's Abhandlung[1]) nicht erwähnt wird, noch nicht zum Abschlusse gelangt sind, so glaube ich doch, an dieser Stelle einige darauf bezügliche Ueberlegungen mittheilen zu dürfen, um entweder Hrn. Bartoli selbst oder andere Physiker zur weiteren Discussion dieses Gegenstandes anzuregen, der mir jedenfalls mehr Aufmerksamkeit zu verdienen scheint, als ihm bisher zu Theil wurde.

Hr. Bartoli geht von der Thatsache aus, dass in einem von Wärme *durchstrahlten Raume eine* wenn auch kleine, aber doch endliche Energie in Form von Wärmestrahlung vorhanden ist[2]), welche durch Verkleinerung des Raumes einem darin befindlichen Körper zugeführt werden kann. Denken wir uns etwa vier in sich geschlossene Flächen A, B, C und D. B soll ganz innerhalb A liegen, ebenso C innerhalb B, D innerhalb C; A und D seien absolut schwarz, B und C in- und auswendig absolut spiegelnd, die Wärme nicht leitend; die Temperatur von D sei höher als von A. Der gesammte Raum zwischen A und D sei ein absolutes Vacuum. Zu Anfang der Zeit soll B ein Loch haben, sodass A den ganzen Raum zwischen B und C durchstrahlt. Nun soll sich B schliessen, dagegen C irgendwo ein Loch bekommen; dann verkleinert sich die Fläche B, bis der zwischen ihr und C übrig bleibende Raum sehr klein geworden ist im Vergleich zu dem Raume, welcher anfangs zwischen den beiden Flächen lag. Dabei wird fast alle zwischen B und C in Form von Strahlung vorhandene Energie der Fläche D zugeführt. Nun schliesst

1) Bartoli, Fortschritte (2.) **32.** p. 888, 1541. 1876.

2) Vergl. Thomson, Edinb. transact. **21.** p. 57. Phil. Mag. (4) **9.** p. 36. Compt. rend. **39.** p. 529. 1854.

sich wieder das Loch der Fläche C, und das von B öffnet sich. Endlich nimmt B wieder seine alte Gestalt und Grösse an.[1]) Die Verkleinerung des Rauminhaltes der Fläche B kann entweder durch Zusammenfalten vollkommen biegsamer Flächen (nach Analogie der Ziehharmonika) oder durch Ineinanderschieben reibungsloser Röhren (analog den Auszugsröhren der Fernröhre) geschehen. Nach den bisher in der Wärmetheorie gebräuchlichen Vorstellungen würde durch den geschilderten Vorgang, der beliebig oft wiederholt werden kann, ohne Compensation von einem kälteren zu einem heisseren Körper eine Wärmemenge übergeführt, welche praktisch freilich sehr klein ist, wenn der Rauminhalt der Fläche B nicht enorme Dimensionen hat. Hält man daher die Richtigkeit des zweiten Haupsatzes fest, so muss irgend eine der benutzten Vorstellungen einer Correctur bedürfen. Am naheliegendsten ist die Annahme, dass es absolut spiegelnde Flächen nicht gibt. Es wird daher die Innenfläche von B, sobald C offen ist, Wärme von D aufnehmen, welche sich theils durch Leitung der Aussenfläche von B mittheilt, theils später, wenn B offen ist, nach A überstrahlt. Ebenso nimmt die Aussenfläche von C Wärme auf, sobald C offen ist, welche sie an A ausstrahlt, wenn wiederum B offen ist; im letzteren Falle geht auch ein Wärmestrom quer durch C. Man wird daher B und C aus drei Schichten bestehen lassen, wovon

1) Bartoli gibt blos zwei Specialfälle des hier behandelten allgemeinen Falles; einmal sind die hier mit A, B, C, D bezeichneten Flächen concentrische Kugelflächen, welche, statt blos ein Loch zu bekommen, völlig verschwinden und wieder neu entstehen; dann sind A und D die beiden vollkommen schwarzen Gegenflächen eines Cylinders; B und C aber zwei darin verschiebbare Stempel, welche, sowie die Innenseite der Cylindermantelfläche, vollkommen spiegeln und die Wärme nicht leiten. An Stelle der Durchlöcherung tritt folgender Vorgang: 1. Stempel B wird seitwärts geschoben, Stempel C ist ganz bei D. A, welches eine tiefere Temperatur als D hat, durchstrahlt den ganzen Cylinder. 2. Stempel B wird unmittelbar an A eingeschoben und C entfernt. 3. B wird bis nach D verschoben, sodass die im Cylinder in Form von Strahlung enthaltene Energie der heisseren Fläche D zugeführt wird. Nun beginnt der Process von neuem, wobei blos die Stempel B und C ihre Rollen vertauschen. Pag. 25 verspricht Bartoli noch andere Mechanismen beschreiben zu wollen, doch ist mir die betreffende Arbeit nicht bekannt.

die beiden äussersten möglichst gut spiegeln, die mittlere die Wärme möglichst schlecht leitet. Durch hinlängliche Vergrösserung der Volumina bei gleichbleibender Dicke der Schichten wird man immer theoretisch, wenn auch nicht praktisch bewirken können, dass die von den Flächen B und C aufgenommene und wieder abgegebene Wärme klein ist gegen die in Form von Strahlung zwischen B und C vorhandene, denn erstere ist den Flächen, letztere dem Volumen proportional. Auch die beim Zusammenfalten oder Ineinanderschieben der Fläche B, sowie beim Oeffnen und Schliessen der Löcher durch die unvermeidliche innere oder äussere Reibung verlorene Arbeit, sowie der beim letzteren Vorgange etwa mögliche Wärmeausgleich kann in gleicher Weise durch Vergrösserung der Volumina bei gleichbleibender Dicke unschädlich gemacht werden; die Löcher können auch in dem als offen bezeichneten Zustande durch Steinsalzplatten verschlossen sein. Der Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze scheint mir also hierdurch noch nicht aufgehoben zu sein; aber freilich darf die Geschwindigkeit der Contraction der Fläche B nicht unter eine gewisse Grenze sinken, weil sonst die bei kleiner Dicke quer durch die Flächen B und C geleitete Wärme über die gewonnene überwiegen würde.

Ein Ausweg scheint mir blos in der Annahme zu liegen, dass die Wärmestrahlung selbst, oder das dieselbe vermittelnde Medium Kräfte auf die Körper ausübt. Bartoli nimmt an, dass die Wärmestrahlen einen Druck auf die Körper ausübten, wie dies ähnlich bei den Schallwellen vielfach beobachtet wurde. Ich will versuchen, dieselbe Annahme, soweit es trotz der vielfachen Unbestimmtheit des Gegenstandes geschehen kann, in Formeln zu kleiden. Wir wollen von dem Drucke, welche die Wärmestrahlung auf die Flächeneinheit ausübt, voraussetzen, dass er immer normal ist und in einem geschlossenen allseitig von gleichtemperirter Wärme undurchlässigen Körpern umgebenen Räume blos eine Function der absoluten Temperatur $f(t)$ ist. Nach dem Kirchhoff'schen Satze muss die in einem solchen Raume in Form von Strahlung vorhandene Wärme gleich dem Volumen v multiplicirt mit einer Temperaturfunction sein. Sei die in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit einer vollkommen schwarzen Fläche ausgestrahlte Wärme $\varphi(t)$, so wird davon die Wärmemenge $\varphi(t)\cos\vartheta d\vartheta$ so ausgestrahlt, dass der Winkel der Strahlen mit der Flächennormale zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt. Betrachten wir einen Cylinder, dessen Basis die eben betrachtete schwarze Fläche vom Inhalte Eins, und dessen unendlich kleine Höhe $= \varepsilon$ ist, so wird von der unter dem oben definirten Winkel ausgesendeten Wärme diejenige im Cylinder in Form von Strahlung vorhanden sein, welche während der Zeit $\varepsilon/\cos\vartheta$ ausgesandt wird, und deren Betrag gleich $\varphi(t)\cos\vartheta . d\vartheta . \varepsilon/c\cos\vartheta$ ist. Integriren wir von 0 bis $\pi/2$ und multipliciren noch mit 2, da die schwarze Fläche ebenso viel absorbirt, als sie aussendet, so erhalten wir die gesammte im Cylinder vorhandene Wärme. Diese noch durch das Volumen ε des Cylinders dividirt, liefert für die in der Volumeneinheit in Form von Strahlung vorhandenen Wärme den Werth $\pi\varphi(t)/c$. Dabei ist c die freilich für alle Strahlen als gleich vorausgesetzte Fortpflanzungsgeschwindigkeit der strahlenden Wärme. Die Gleichung Bartoli's $\Theta = 2KRs/v$ auf p. 24 scheint mir blos diejenigen Wärmestrahlen zu umfassen, welche nahe radial die Kugel durchlaufen; zu diesen kommen aber noch unendlich viele andere in den Richtungen aller möglichen Kugelsehnen hinzu, sobald die Kugel nur das mindeste Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen besitzt. Ich bemerke hier gelegentlich, dass ich schon längere Zeit die experimentelle Untersuchung der Wärmestrahlen theils im ganzen, theils zum Zwecke spectraler Zerlegung begann, indem ich die Strahlung eines rings mit gleichtemperirten Wänden umgebenen Raumes aus einem kleinen Loche oder Spalte dieser Wände für die eines schwarzen Körpers substituirte, ein Princip benutzend, welches unlängst Christiansen[1]) zur Erklärung der stärkeren Strahlung geritzter Metalle anwandte. Durch Vergleichung mit der Strahlung ebener Körper könnte dann auch deren Emissionsvermögen bestimmt werden. Um den zweiten Hauptsatz auf den von

1) Christiansen, Wied. Ann. **21**. p. 364. 1884.

Bartoli ersonnenen Vorgang anwenden zu können, müssen wir diesen so modificiren, dass er umkehrbar wird. Der Ausgangszustand sei derjenige, wo die Fläche B dasselbe Volumen wie C hat. C hat ein Loch, B sei geschlossen. B vergrössere nun sein Volumen um den Betrag v und werde dabei innen vom Körper D, dessen absolute Temperatur t_2 sei, aussen vom Körper A, dessen Temperatur t_1 sei, bestrahlt. Auf die Flächeneinheit der inneren Fläche von B wird daher der Druck $f(t_2)$, auf die der Aussenfläche $f(t_1)$ lasten. Zur Bewegung der ersteren muss die Arbeit $vf(t_2)$ geleistet werden, während die letztere die Arbeit $vf(t_1)$ hervorbringt. Die der ersteren Arbeit äquivalente Wärme, sowie die in Form von Strahlung im Raume v vorhandene, muss dem Körper D entzogen werden, also im ganzen $Jvf(t_2) + \pi v \varphi(t_2)/c$, während dem Körper A die Wärmemenge $Jvf(t_1) + \pi v \varphi(t_1)/c$ zugeführt wird. J ist das thermische Arbeitsäquivalent. Damit der Vorgang umkehrbar sei, muss nun auch das Loch der Fläche C sich schliessen, und die Fläche B ihr Volumen noch weiter vergrössern, bis der Raum zwischen B und C die Temperatur t_1 angenommen hat. Da dieser Raum ein Vacuum ist, werden wir unter seiner Temperatur die als gleich vorausgesetzte Temperatur der Innenfläche von B und der Aussenfläche von C zu verstehen haben, denen jedenfalls eine Spur von Emissionsvermögen zukommen wird, deren Masse aber als so klein vorausgesetzt wird, dass die in ihrer Masse enthaltene Wärme verschwindet gegen die in Form von Strahlung im Raume zwischen B und C enthaltene. Dieser Raum vergrössert dabei sein Volumen noch um w. Dann findet man wie oben, dass dabei dem Körper A noch die Wärmemenge $Jwf(t_1) + \pi w \varphi(t_1)/c$ zugeführt wird. Schwieriger ist die Discusion der Verhältnisse im Raume zwischen B und C. Dieser Raum, oder, wenn man lieber will, seine Begrenzungsflächen haben zu irgend einer Zeit die absolute Temperatur t, sein Volumen wachse um dv und seine Temperatur um dt. (dt ist negativ, da die Temperatur sinkt.) Dann vermehrt sich die im Raume enthaltene Wärme um $(\pi/c).d[v\varphi(t)]$. Der auf der Innenfläche B lastende Druck leistet dabei die Arbeit $f(t)dv$. Da nun die Innenfläche und Aussenfläche von B durch eine Wärme undurchlässige Schicht getrennt sind, und dasselbe von der Fläche C gilt, da ferner die Flächen B und C massenlos sind, so sind jetzt die Zustandsänderungen des Raumes zwischen B und C gewissermassen adiabatisch. Die Vermehrung des Wärmeinhaltes muss äquivalent der von aussen zugeführten Arbeit, also der negativen geleisteten sein, d. h. man hat:

$$(\pi/c)\, d\,[v\varphi(t)] = -Jf(t)\, dv,$$

woraus folgt:
$$\frac{\varphi\,(t)\, dt}{af\,(t) + (t)} = -\frac{dv}{v},$$
wobei:
$$a = Jc/\pi \text{ ist.}$$

Integrirt man hier über den ganzen zuletzt beschriebenen Vorgang, also von v und t_2 bis $v+w$ und t_1, so ergibt sich:

$$l(v+w) - lv = \int_{t_1}^{t_2} \varphi'(t)\, dt \,/\, [af(t) + \varphi(t)];$$

l ist der natürliche Logarithmus.

Hieran hat sich noch ein dritter Vorgang zu schliessen, wobei B wieder ein Loch bekommt und sich bei geschlossenem C bis zum Volumen C zusammenzieht. Da es hierbei aussen und innen von derselben Temperatur bestrahlt wird, so wird weder Arbeit geleistet, noch einem Körper Wärme zugeführt oder entzogen. Wir haben nun den Ausgangszustand in vollkommen umkehrbarer Weise erreicht, und nach dem zweiten Hauptsatze müssen wir gleiche Werthe bekommen, wenn wir die dem Körper D entzogene Wärme durch t_2, oder wenn wir die dem Körper A zugeführte Wärme durch t_1 dividiren, d. h.:

$$[af(t_1) + \varphi(t_1)]\,(v+w)/t_1 = [af(t_2) + \varphi(t_2)]\, v/t_2$$

oder mit Rücksicht auf das früher Gefundene:

$$l\frac{af(t_2)+\varphi(t_2)}{t_2} - l\frac{af(t_1)+\varphi(t_1)}{t_1} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\varphi'(t)\, dt}{af(t) + \varphi(t)}.$$

Da hier t_1 und t_2 unabhängig veränderlich sind, so sieht man leicht, dass zum Bestehen dieser Gleichung nothwendig und hinreichend ist, dass:

$$d\frac{af(t)+\varphi(t)}{t} = \frac{\varphi'(t)\, dt}{t} \text{ sei, also:}$$

$$f(t) = \frac{\pi}{c}\left[t\int\frac{\varphi(t)\,dt}{t} - \varphi\,t\right] = \frac{\pi}{c}\,t\int\frac{\varphi(t)\,dt}{t^2}.$$

Für das Stefan'sche Strahlungsgesetz[1] $\varphi(t) = At^4$ wäre, abgesehen von einer mit t multiplicirten Constante, welche aus diesen Betrachtungen nicht bestimmt werden kann und wohl am zweckmässigsten gleich 0 gesetzt wird: $f(t) = \pi\,\varphi(t)/3\,c$, was abgesehen vom numerischen Factor mit dem Resultate Bartoli's übereinstimmt. Wird eine Fläche von der einen Seite unter der Temperatur t_1, von der anderen unter der Temperatur t_2 bestrahlt, so wirkt auf die Flächeneinheit die Druckdifferenz:

$$p = [\varphi(t_2) - \varphi(t_1)]\,\pi/3\,c.$$

Für $t_2 = 100^0$ C. $t_1 = 0^0$ C. ist $\varphi(t_2) - \varphi(t_1)$ gleich der von einer schwarzen Fläche von 100^0 C. an eine schwarze Umgebung von 0^0 C. ausgestrahlten Wärmemengen, also gleich:

$$0{,}0167 \text{ g Cal./sec}\,(\text{cm})^2.$$ [2]

Das mechanische Wärmeäquivalent $1/J$ ist:

$$43000 \text{ g Gewicht cm/g Cal.},$$

endlich ist $c = 3\,.\,10^{10}$ cm/sec, woraus folgt $p = 0{,}00002$ mg Gewicht auf dem Quadratcentimeter, welche Grösse allerdings 10000 mal grösser würde, wenn man t_2 gegen 3000^0 setzte, wobei freilich dann wieder Luftströmungen um so störender auf die Beobachtungen wirken würden. Der Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze könnte aber auch durch eine andere Hypothese gehoben werden, etwa, dass die Körper in dem die Wärmestrahlung fortpflanzenden Medium einen Widerstand nach Art der Reibung erfahren. Dasselbe würde nach Obigem freilich von der Bewegungsgeschwindigkeit unabhängig herauskommen, dagegen mit der Temperatur im selben Verhältnisse wie die Wärmestrahlung wachsen. Da aber, wie bereits bemerkt, der Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze bei kleinen Geschwindigkeiten der Fläche B auch durch die Wärmeleitung in der Dickendimension der Flächen B und C, sobald diese dünn sind oder durch die Wärmeauf-

1) Stefan, Wien. Ber. **79.** p. 423. 1879.

2) Stefan, l. c. p. 419. Christiansen, Wied. Ann. **19.** p. 280. 1883.

nahme und -abgabe dieser Flächen (sobald sie dicker sind) gehoben werden kann, so könnte ganz gut jener hypothetische Reibungswiderstand erst bei bedeutenden Geschwindigkeiten erheblich werden. Ueberhaupt würde dann der Vorgang kaum quantitativ zu berechnen sein, da er nicht mehr umkehrbar wäre. Aber sollten selbst diese ponderomotorischen Kräfte des die Wärmestrahlung fortpflanzenden Mittels für immer ausserhalb des Bereiches des experimentell Nachweisbaren liegen, so schien es mir doch von hohem Interesse zu sein, wenn sich deren Existenz aus dem zweiten Hauptsatze a priori beweisen liesse.

Graz, im März 1884.

III. *Ueber das Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann; von Ludwig Boltzmann in Graz.*

(Aus dem 88. Bde. der Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. zu Wien, II. Abth. vom 18. Oct. 1883 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Es war früher die Ansicht herrschend, dass die Arbeit, welche bei irgend einer chemischen Verbindung gewonnen werden kann, genau gleich sei der Vermehrung, welche die potentielle Energie der Molecularkräfte durch die chemische Verbindung erfährt, oder mit anderen Worten: dass alle durch die chemische Verbindung erzeugte Wärme in Arbeit verwandelt werden kann. Da aber das Temperaturniveau, bis auf welches diese Wärme durch die chemische Verbindung gebracht werden kann, eine gewisse endliche Grenze nicht übersteigt, so ist es zweifelhaft, ob bei directer chemischer Verbindung alle Wärme in Arbeit verwandelt werden kann, wenn auch jedenfalls in solchen Fällen, wo die durch die chemische Verbindung erzeugbare Temperatur eine sehr hohe ist, nahezu alle Wärme verwandelbar ist. Auch wenn die chemische Energie in anderer Weise etwa mittelst electrischer Ströme in äussere Arbeit umgesetzt wird, ist die erzeugbare Arbeit (nach v. Helmholtz die freie Energie)