

Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff und Alkohol zeigten keine dem Jod angehörige Fluorescenz. Dass das feste Jod nicht fluorescirt, hat schon Stokes angegeben.

An den übrigen oben genannten Gasen und Dämpfen vermochte ich keine Fluorescenz zu erkennen.

Erlangen, im März 1883.

---

### XI. *Ueber das thermodynamische Gleichgewicht von Gasgemengen; von Max Planck.*

Das thermodynamische Gleichgewicht eines beliebigen Systems von Körpern, welches bestimmten gegebenen äusseren Bedingungen unterliegt, ist an die Bedingung geknüpft, dass von dem Zustande des Gleichgewichts aus, unter Festhaltung der äusseren Bedingungen, in der Natur keine Veränderung in dem System möglich ist. Wenn also die Richtung, in welcher alle Naturprocesse verlaufen, allgemein bekannt ist, lassen sich daraus die Gleichgewichtsbedingungen für jedes beliebige Körpersystem ermitteln.

Zuerst hat W. Thomson<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass die Natur in allen ihren Processen nach einem bestimmten Ziele fortschreitet, und Clausius<sup>2)</sup> hat dann dieses Ziel schärfer charakterisirt durch den Satz, dass es eine Zustandsfunction gibt, die von ihm benannte und für das Gebiet der Wärme allgemein definirte Entropie, welche in allen Processen der Natur einem Maximum zustrebt. Unter Voraussetzung der Existenz dieser Function ergibt sich dann unmittelbar für ein beliebiges, bestimmten äusseren Bedingungen unterworfenen Körpersystem als Bedingung des Gleichgewichts der Satz, dass im Gleichgewichtszustand die Entropie  $S$  ein Maximum erreicht, mithin dass dann für jede mit den äusseren Bedingungen verträgliche virtuelle Zustandsänderung  $\delta S = 0$  ist.

---

1) W. Thomson, Phil. Mag. (4) 4. p. 304. 1852.

2) R. Clausius, Mechan. Wärmetheorie. 2. Abth. p. 34 ff. 1867.

Die Verwerthung dieses Satzes für die Feststellung der Bedingungen chemischer Gleichgewichtszustände unternahmen bereits Horstmann<sup>1)</sup> und Gibbs<sup>2)</sup>, die in einer Reihe von Abhandlungen sich namentlich dem Studium der Dissociationsbedingungen zuwandten. Eine kurze Zusammenstellung der von ihnen erhaltenen, mit der Erfahrung gut übereinstimmenden Resultate hat vor kurzem Lemoine<sup>3)</sup> gegeben.

Ich selber habe mich mit dem in Rede stehenden Satze zunächst in der Anwendung auf physikalische Processe beschäftigt, und da mir der Beweis desselben noch nicht gehörig gesichert zu sein schien, so untersuchte ich zuerst direct seine Gültigkeit für alle Körper, deren Zustand durch Temperatur und Volumen bestimmt ist, und die einem positiven äusseren Druck unterworfen sind. Hierbei ergab sich dann der Satz, dass für jeden Process, der in der Natur mit solchen Körpern ausgeführt wird, die Summe der Entropien sämtlicher an dem Process beteiligten Körper (auch diejenigen einbegriffen, die etwa nur als Wärmereservoirs benutzt werden) im Endzustand grösser (im Grenzfall, für reversible [neutrale] Processe, ebenso gross) ist als im Anfangszustand.<sup>4)</sup> Zum Beweis dieses Satzes diente mir ein Princip, welches wesentlich gleichbedeutend ist mit dem bekannten Clausius'schen Grundsatz, dass Wärme nicht ohne Compensation aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, oder auch, anders gesprochen, dass ein Process, durch welchen Wärme von einem wärmeren auf einen kälteren Körper direct durch Leitung übertragen wird, sich niemals vollständig rückgängig machen lässt. Jenes Princip besagt, dass ein Process, der in einer Ausdehnung eines Körpers ohne äussere Arbeitsleistung be-

1) Horstmann, Lieb. Ann. 170. p. 192. 1873. — Chem. Ber. 14. p. 1242. 1881. Beibl. 5. p. 558.

2) J. W. Gibbs, Sill. Journ. 18. p. 277 u. 371. 1879. Beibl. 4. p. 306.

3) G. Lemoine, Ann. de chim. et de phys. (5) 26. p. 392. 1882.

4) M. Planck, Ueb. d. 2. Haupts. d. mechan. Wärmeth. München, Th. Ackermann. p. 37. 1879.

steht, auf keinerlei Weise vollständig rückgängig gemacht werden kann. — Ebenso habe ich gezeigt, dass auch umgekehrt, wenn zwei beliebige Zustände eines Systems von Körpern gegeben sind, in der Natur immer ein Process möglich ist, der die Körper aus dem Zustande kleinerer Entropie genau in den grösserer Entropie überführt. Aus diesem Satz ergeben sich nun alle Folgerungen, die man unter dem Namen des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie zusammenzufassen pflegt, und es ist durch eine einfache Ueberlegung ersichtlich, dass ein analoger Satz für alle beliebigen Naturprocesse gelten muss. Denn gäbe es einen einzigen Process, durch welchen die Summe der Entropien der daran beteiligten Körper verkleinert würde, so könnte man diesen Process durch geeignete Vorkehrungen dazu benutzen, um Wärme ohne Compensation aus einem kälteren in einen wärmeren Körper überzuführen, wodurch die allgemeine Gültigkeit des Clausius'schen Principis aufgehoben wäre. Es kommt also nur darauf an, die Entropiefunctio allgemein genug zu definiren, um den Satz vom Wachsthum der Entropie in derselben Weise wie den von der Erhaltung der Energie als allgemeines Naturgesetz aussprechen zu können.

Die Anwendung dieses Satzes auf alle Vorgänge in der Natur erfordert vor allem die Kenntniss des Ausdrucks der Entropie eines Körpers in seiner Abhängigkeit von allen Variablen, die dessen Zustand bestimmen. Um diesen Ausdruck zu finden, ist die Betrachtung von reversiblen Processen nothwendig, auf welche man die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie anwendet und so zu einer Beziehung zwischen der Entropie und den übrigen thermodynamischen Functionen gelangt. So hat in neuerer Zeit Helmholtz<sup>1)</sup>, bei der Untersuchung der durch reversible Prozesse zu erzeugenden frei verwandelbaren Arbeit, die Entropie eines Körpersystems von überall gleichmässiger Temperatur bestimmt, dessen Zustand ausser von der Tem-

---

1) H. Helmholtz, Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. 1882. Erster Beitrag 6. p. 22. Zweiter Beitrag 38. p. 825.

peratur noch von beliebig vielen Parametern abhängig sein kann. Bezeichnet man nämlich mit  $U$  die gesammte innere Energie des Systems, mit  $dW$  die bei einer unendlich kleinen reversiblen Zustandsänderung geleistete äussere Arbeit, so ist nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie die dem System von aussen zugeführte Wärme (nach mechanischem Maass gemessen):

$$dQ = dU + dW,$$

und nach dem zweiten:

$$dS - \frac{dQ}{T} = 0,$$

woraus sich  $S$ , die Entropie des Körpersystems, in ihrer Abhängigkeit von allen Parametern, die dessen Zustand bestimmen, berechnen lässt.

Die letzte Gleichung spricht den Satz vom Wachsthum der Gesamtentropie aus; denn  $dS$  bedeutet die Aenderung der Entropie (oder, was dasselbe ist, der Summe der Entropien aller Körper) des Systems, und  $-dQ/T$  bezeichnet die Entropieänderung der das System umgebenden Körper, die durch Abgabe der Wärme  $dQ$  von der Temperatur  $T$  ihren Zustand verändert haben, sodass die linke Gleichungsseite die Aenderung der Gesamtentropie darstellt, die = 0 sein muss, weil der Process reversibel ist. — Wenn der Ausdruck der Entropie für das ganze Körpersystem bekannt ist, so ergibt sich natürlich durch Zerlegung dieses Ausdrucks in die entsprechenden Glieder die Entropie jedes einzelnen Körpers als Function der Bestimmungsstücke seines Zustandes, also etwa der Temperatur, des Volumens, der Masse, der chemischen Zusammensetzung. So wollen wir im Folgenden die Entropie eines einzelnen Körpers berechnen, indem wir seinen Zustand als abhängig von verschiedenen Variablen ansehen; zunächst beschränken wir uns noch auf den einfachen Fall, dass allein die Temperatur  $T$  und das Volumen  $V$  des Körpers als veränderlich angenommen werden.

Helmholtz hat in die thermodynamischen Gleichungen eine neue Function eingeführt, die freie Energie:

$$F = U - T.S,$$

welche, abgesehen von ihrer Bedeutung für die Berechnung der äusseren frei verwandelbaren Arbeit, die wichtige Eigenschaft besitzt, dass sich alle in diesen Gleichungen vorkommenden Zustandsfunctionen durch sie ausdrücken lassen. So ergeben sich die folgenden Gleichungen, in welchen ich mir erlaubt habe, statt der Functionen  $S, U, F, V$  die entsprechenden Grössen für die Masseneinheit (specifische Entropie  $s$ , spezifische Energie  $u$ , spezifische freie Energie  $f$ , spezifisches Volumen  $v$ ) zu setzen, sodass:

$$(1) \quad S = M \cdot s, \quad U = M \cdot u, \quad F = M \cdot f \quad V = M \cdot v,$$

wobei  $M$  die Masse des Körpers bedeutet. Dann lauten die besagten Gleichungen, in denen überall  $T$  und  $v$  als unabhängige Variable gedacht sind:

$$(2) \quad f = u - T \cdot s$$

(Bei Helmholtz Gleichung (I<sub>a</sub>) des ersten Beitrags.)

Der Druck des Körpers:

$$(3) \quad P = - \frac{\partial f}{\partial v} \quad (\text{bei Helmholtz Gl. I}_f).$$

Die spezifische Entropie:

$$(4) \quad s = - \frac{\partial f}{\partial T} \quad (\text{bei Helmholtz Gl. I}_g).$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt auch:

$$(5) \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{\partial P}{\partial T}.$$

Ferner die spezifische Energie:

$$(6) \quad u = f - T \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \quad (\text{bei Helmholtz Gl. I}_h).$$

Hieraus mit Rücksicht auf (3):

$$(7) \quad \frac{\partial u}{\partial v} = T \cdot \frac{\partial P}{\partial T} - P.$$

Endlich die Wärmecapazität bei constantem Volumen:

$$(8) \quad k = \frac{\partial u}{\partial T} = - T \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = T \cdot \frac{\partial s}{\partial T} \\ (\text{bei Helmholtz Gl. I}_i).$$

Mit Rücksicht auf (7) und (5) ergeben sich hieraus die vollständigen Variationen von  $u$  und  $s$ :

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta u = k \delta T + \left( T \frac{\partial P}{\partial T} - P \right) \delta v, \\ \delta s = \frac{k}{T} \delta T + \frac{\partial P}{\partial T} \delta v = \frac{\delta u + P \delta v}{T}. \end{array} \right.$$

Hierzu sei mir gestattet, noch einige andere Gleichungen zu fügen, die ebenfalls durch die Einführung der Grösse  $f$  an Einfachheit gewinnen. Wenn sich ein Körper in zwei verschiedenen Aggregatzuständen (die mit 1 und 2 bezeichnet sind) nebeneinander im Gleichgewicht befindet, so gestatten die drei folgenden Gleichungen:

$$(10) \quad T_1 = T_2 \quad P_1 = P_2 \quad f_2 - f_1 = P_1 (v_1 - v_2)$$

die von einigen Autoren mit dem Namen des Maxwell-Clausius'schen Gesetzes belegt sind, den Zustand eines jeden der beiden Bestandtheile des Körpers, also die Grössen  $T_1$ ,  $v_1$ ,  $T_2$ ,  $v_2$ , nebst den dadurch bestimmten Zustandsfunctionen als abhängig von einer einzigen Variablen (z. B. der Temperatur  $T_1 = T_2$ ) darzustellen, sobald  $P$  durch die allgemeine Zustandsgleichung des Körpers als Function von  $T$  und  $v$  bekannt ist; denn die Differenz  $f_2 - f_1$  ergibt sich durch Integration von (3) nach  $v$ .

Aus diesen Gleichungen lässt sich sogleich auch der Werth der Verdampfungswärme (beziehungsweise Schmelz- oder Sublimationswärme)  $r$  berechnen. Da dieselbe 1) den durch die Verdampfung bedingten Zuwachs an innerer Energie, 2) den entsprechenden Betrag von äusserer Arbeit enthält, so ist zu setzen für die Masseneinheit:

$$r = (u_1 - u_2) + P(v_1 - v_2),$$

wobei wir den Druck  $P_1 = P_2$  kurz mit  $P$ , wie ebenso die Temperatur  $T_1 = T_2$  kurz mit  $T$  bezeichnen wollen. Oder mit Rücksicht auf (10) und (2):

$$(11) \quad r = T \cdot (s_1 - s_2).$$

Nun ergibt aber die dritte Gleichung (10) durch vollständige Differenziation nach  $T$ :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_2 + \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_2 \frac{dv_2}{dT} - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_1 - \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_1 \frac{dv_1}{dT} = \frac{dP}{dT} (v_1 - v_2) + P \cdot \left( \frac{dv_1}{dT} - \frac{dv_2}{dT} \right),$$

daraus mit Rücksicht auf (3) und (4):

$$s_1 - s_2 = \frac{dP}{dT} (v_1 - v_2).$$

Diese Gleichung mit (11) combinirt ergibt die bekannte Relation:

$$(12) \quad r = T \cdot \frac{dP}{dT} \cdot (v_1 - v_2).$$

Endlich möchte ich hier noch eine Formel entwickeln, deren Ableitung ich allerdings schon früher<sup>1)</sup> gegeben habe, jedoch nicht mit der Einfachheit, welche die Benutzung der hier eingeführten Functionen ermöglicht.

Schreiben wir die Gleichung (11):

$$s_1 - s_2 = \frac{r}{T}$$

und differenzieren sie vollständig nach  $T$ , so ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_1 + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_1 \frac{dv_1}{dT} - \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_2 - \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_2 \frac{dv_2}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T^2}.$$

Benutzen wir nun die Gleichungen (5) und (8), so erhalten wir als Differenz der Wärmecapacitäten bei constantem Volumen:

$$(13) \quad k_1 - k_2 = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_1 \frac{dv_1}{dT} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_2 \frac{dv_2}{dT}.$$

Hieraus ergibt sich auch die Differenz der Wärmecapacitäten  $c_1$  und  $c_2$  bei constantem Druck. Wenn man die bekannte Gleichung:

$$c - k = T \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P,$$

die für jeden der beiden Aggregatzustände gilt, sowie die Identität:

$$\frac{\partial P}{\partial T} = - \frac{\partial P}{\partial v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P,$$

(wobei der angefügte Index  $P$  immer bedeutet, dass die Differenziation bei constantem Druck zu vollziehen ist) in (13) substituirt, so ergibt sich:

$$c_1 - c_2 = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + T \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P \cdot \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_1 + \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_1 \frac{dv_1}{dT} \right\} \\ - T \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P \cdot \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_2 + \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_2 \frac{dv_2}{dT} \right\},$$

1) M. Planck, Ueb. Gleichgew. Zustände isotroper Körper, München, Th. Ackermann, p. 49 ff. 1880, s. auch Wied. Ann. 15. p. 458 u. 460. 1882.

oder einfacher, da die in den geschweiften Klammern stehenden Grössen  $= dP_1/dT = dP_2/dT = dP/dT$  sind:

$$c_1 - c_2 = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + T \cdot \frac{dP}{dT} \cdot \left[ \left( \frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_P \right]$$

und endlich nach (12):

$$c_1 - c_2 = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + \frac{r}{v_1 - v_2} \cdot \left[ \left( \frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_P \right]$$

eine Gleichung, welche unter anderem die Berechnung der spezifischen Wärme eines Dampfes aus derjenigen der Flüssigkeit, der Verdampfungswärme und der Ausdehnung von Dampf und Flüssigkeit bei constantem Druck zu berechnen gestattet. Einige Anwendungen derselben habe ich schon an den angegebenen Orten besprochen.

Wenn der Zustand des betrachteten Körpers ausser von  $T$  und  $v$  noch von der Masse  $M$  abhängig gedacht ist, so erhält man aus (1) und (9) für eine unendlich kleine Zustandsänderung als vollständige Variation der Energie  $U$  und der Entropie  $S$  die allgemeineren Gleichungen:

$$(14) \quad \delta U = Mk \delta T + M \left( T \frac{\partial P}{\partial T} - P \right) \delta v + u \delta M,$$

$$(15) \quad \delta S = \frac{Mk}{T} \delta T + M \frac{\partial P}{\partial T} \delta v + s \delta M.$$

Denken wir uns diese Zustandsänderung realisiert durch einen reversiblen Elementarprocess, so können wir annehmen, dass im Laufe dieses Processes der betrachtete Körper den Massenzuwachs  $\delta M$  empfängt aus einem Reservoir, welches gefüllt ist mit der Substanz des Körpers von der nämlichen Temperatur und Dichtigkeit. Ausserdem möge ein gewisses Quantum Wärme  $\delta Q$  aus einem Wärmereservoir (von der Temperatur  $T$ ) durch Leitung auf den Körper übergehen, und endlich möge derselbe in umkehrbarer Weise comprimirt oder ausgedehnt werden.

Wenden wir nun den Satz von der Erhaltung der Energie an, so kommt in Betracht die Energieänderung des Körpers  $\delta U$ , die des Massenreservoirs  $-u \delta M$ , die des Wärmereservoirs  $-\delta Q$ , endlich die äussere Arbeit  $MP \delta v$ , sodass wir als Summe aller dieser Grössen haben:

$$\delta U - u \delta M - \delta Q + MP \delta v = 0$$

oder mit Rücksicht auf (14):

$$(16) \quad \delta Q = Mk \delta T + MT \frac{\partial P}{\partial T} \delta v.$$

Man kann sich nun auch leicht davon überzeugen, dass durch diese Bedingungen das Gesetz des Wachstums der Gesamtentropie wirklich erfüllt ist. Da der betrachtete Process vollständig reversibel ist, so muss die Aenderung der Gesamtentropie = 0 sein. Es haben aber im Ganzen folgende drei Körper ihren Zustand, also auch ihre Entropien verändert:

1) Der betrachtete Körper, dessen Entropieänderung  $\delta S$  beträgt.

2) Das Massenreservoir. Entropieänderung:  $-s \delta M$ .

3) Das Wärmereservoir. Entropieänderung:  $-\delta Q/T$ .

Die Summe dieser drei Grössen ergibt in der That mit Rücksicht auf (15) und (16):

$$\delta S - s \delta M - \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Die im Bisherigen behandelten Gleichungen gelten für jeden Körper von constanter chemischer Zusammensetzung, dessen Zustand durch Temperatur, spezifisches Volumen und Masse bestimmt ist. Wir wollen jetzt die Betrachtung ausdehnen auf einen Fall, in welchem der Körper zusammengesetzt erscheint aus verschiedenen Substanzen, deren Mischungsverhältniss als variabel angenommen werden soll. Nennen wir, wie früher, die Masse des Körpers  $M$ , die Massen der in ihm enthaltenen Substanzen aber  $M_1, M_2, \dots$  wobei also:

$$M_1 + M_2 + \dots = M$$

und setzen wir:

$$(17) \quad \epsilon_1 = \frac{M_1}{M}, \quad \epsilon_2 = \frac{M_2}{M} \dots \quad \text{also:}$$

$$(18) \quad \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots = 1,$$

so wollen wir annehmen, dass der Zustand des Körpers bestimmt ist durch die Temperatur  $T$ , das spezifische Volumen  $v$ , die Masse  $M$  und die Mischungsverhältnisse  $\epsilon$  der einzelnen Substanzen, die nach (17) durch positive echte Brüche

dargestellt werden und durch die Bedingung (18) aneinander geknüpft sind. Diese Grössen sind es, welche den folgenden Rechnungen als unabhängige Variable zu Grunde gelegt werden sollen. Setzt man die  $\varepsilon$  alle constant, so erhält man unmittelbar (auch in der Bezeichnung) die oben behandelten Gleichungen wieder. Im Folgenden werden wir uns aber beschränken auf die Untersuchung von Gasgemengen. Selbstverständlich sind alle hier gemachten Folgerungen unabhängig von Hypothesen über die innere Beschaffenheit der Materie.

*Definition und Eigenschaften eines Gasgemenges.*

Als ein Gemenge von Gasen bezeichnen wir eine Mischung von Gasen oder Dämpfen, welche die Eigenschaft hat, dass die freie Energie des Gemisches gleich der Summe der freien Energien der einzelnen Gase ist, wenn jedes derselben bei der nämlichen Temperatur für sich allein das ganze Volumen des Gemisches einnehmend gedacht wird.

Wenn wir uns der Einfachheit halber das Gemenge zunächst aus nur zwei Gasen bestehend denken (die Verallgemeinerung auf beliebig viele Gase kann leicht vorgenommen werden) so wird die Gleichung (18):

$$(19) \quad \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 1.$$

Bezeichnen wir durchweg diejenigen Zustandsfunctionen, die sich nicht auf das Gemenge, sondern auf ein einzelnes Gas beziehen, wenn dasselbe bei der nämlichen Temperatur  $T$  das ganze Volumen  $V$  des Gemenges allein ausfüllt, durch Hinzufügung des Index 1 oder 2, so gelten die Gleichungen:

$$V = Mv = M_1 v_1 = M_2 v_2,$$

oder nach (17):

$$(20) \quad v = \varepsilon_1 v_1 = \varepsilon_2 v_2.$$

Hieraus auch nach (19):

$$(21) \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \quad \text{und:}$$

$$(22) \quad \varepsilon_1 = \frac{v_2}{v_1 + v_2}, \quad \varepsilon_2 = \frac{v_1}{v_1 + v_2}.$$

Ferner als Definition des Gemenges:

$$F = Mf = F_1 + F_2 = M_1 f_1 + M_2 f_2,$$

daraus:  $f = \varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2$ .

Mittelst dieser Bedingung lassen sich nun alle Eigenschaften des Gemenges, wie Wärmecapacität, Druck, Energie und Entropie, aus den entsprechenden Grössen für die einzelnen Gase berechnen. Zunächst haben wir für die Wärmecapacität bei constantem Volumen nach (8):

$$k = - T \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = - T \cdot \frac{\partial^2 (\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2)}{\partial T^2}, \quad \text{also:}$$

$$k = - \varepsilon_1 T \frac{\partial^2 f_1}{\partial T^2} - \varepsilon_2 T \frac{\partial^2 f_2}{\partial T^2} = \varepsilon_1 k_1 + \varepsilon_2 k_2.$$

Ferner für den Druck des Gemenges aus (3):

$$P = - \frac{\partial f}{\partial v} = - \frac{\partial (\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2)}{\partial v} = - \varepsilon_1 \frac{\partial f_1}{\partial v} - \varepsilon_2 \frac{\partial f_2}{\partial v},$$

oder nach (20):

$$(23) \quad P = - \frac{\partial f_1}{\partial v_1} - \frac{\partial f_2}{\partial v_2} = P_1 + P_2,$$

d. h. der Druck des Gemenges ist gleich der Summe der Partialdrucke der einzelnen Gase.

Die spezifische Energie ergibt sich aus (6):

$$u = f - T \frac{\partial f}{\partial T} = (\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2) - T \cdot \frac{\partial (\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2)}{\partial T},$$

$$(24) \quad u = \varepsilon_1 \left( f_1 - T \frac{\partial f_1}{\partial T} \right) + \varepsilon_2 \left( f_2 - T \frac{\partial f_2}{\partial T} \right) = \varepsilon_1 u_1 + \varepsilon_2 u_2.$$

Daraus:  $U = Mu = M_1 u_1 + M_2 u_2$ ,

d. h. die gesammte innere Energie des Gemenges ist gleich der Summe der Partialenergien der einzelnen Gase. Diese Eigenschaft des Gemenges ist gleichbedeutend mit der, dass bei der Vermischung der einzelnen Gase keinerlei chemische Verwandtschaftskräfte zur Wirksamkeit kommen — ein Fall, der den wirklichen Mischungsprocessen gegenüber als idealer Grenzfall zu betrachten ist.

Für die spezifische Entropie endlich haben wir nach (4):

$$s = - \frac{\partial f}{\partial T} = - \frac{\partial (\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2)}{\partial T},$$

$$s = - \varepsilon_1 \frac{\partial f_1}{\partial T} - \varepsilon_2 \frac{\partial f_2}{\partial T} = \varepsilon_1 s_1 + \varepsilon_2 s_2.$$

Wir wollen nun für eine unendlich kleine Zustandsänderung des Gemenges die entsprechenden Aenderungen

einiger Zustandsfunctionen in ihrer Abhängigkeit von den vier unabhängigen Variationen  $\delta T$ ,  $\delta v$ ,  $\delta M$ ,  $\delta \epsilon_1$ , darstellen. Hierfür haben wir zunächst aus (19) und (20):

$$(25) \quad \delta \epsilon_1 + \delta \epsilon_2 = 0, \quad \delta v_1 = \frac{\delta v - v_1 \delta \epsilon_1}{\epsilon_1}, \quad \delta v_2 = \frac{\delta v + v_2 \delta \epsilon_1}{\epsilon_2},$$

ferner: 
$$\delta u = k \delta T + \frac{\partial u}{\partial v} \delta v + \frac{\partial u}{\partial \epsilon_1} \delta \epsilon_1.$$

Nun folgt aus (24) durch Differenziation nach  $\epsilon_1$ :

$$\frac{\partial u}{\partial \epsilon_1} = u_1 - u_2 + \epsilon_1 \frac{\partial u_1}{\partial v_1} \cdot \frac{\partial v_1}{\partial \epsilon_1} + \epsilon_2 \frac{\partial u_2}{\partial v_2} \cdot \frac{\partial v_2}{\partial \epsilon_1},$$

also mit Rücksicht auf (25):

$$\frac{\partial u}{\partial \epsilon_1} = u_1 - u_2 - v_1 \frac{\partial u_1}{\partial v_1} + v_2 \frac{\partial u_2}{\partial v_2}, \quad \text{folglich:}$$

$$(26) \quad \delta u = k \delta T + \frac{\partial u}{\partial v} \delta v + \left( u_1 - u_2 - v_1 \frac{\partial u_1}{\partial v_1} + v_2 \frac{\partial u_2}{\partial v_2} \right) \delta \epsilon_1.$$

Daraus: 
$$\delta U = M \delta u + u \delta M,$$

$$(27) \quad \delta U = M k \delta T + M \frac{\partial u}{\partial v} \delta v + u \delta M + M \left( u_1 - u_2 - v_1 \frac{\partial u_1}{\partial v_1} + v_2 \frac{\partial u_2}{\partial v_2} \right) \delta \epsilon_1.$$

Auf ganz ähnliche Weise findet man:

$$(28) \quad \delta s = \frac{k}{T} \delta T + \frac{\partial P}{\partial T} \delta v + \left( s_1 - s_2 - v_1 \frac{\partial P_1}{\partial T} + v_2 \frac{\partial P_2}{\partial T} \right) \delta \epsilon_1,$$

oder mit Einführung des Werthes von  $\delta u$  aus (26):

$$\delta s = \frac{\delta u + P \delta v}{T} + \left( s_1 - s_2 - \frac{u_1 - u_2 + P_1 v_1 - P_2 v_2}{T} \right) \delta \epsilon_1,$$

oder kürzer, mit Einführung von  $f$ :

$$(29) \quad \delta s = \frac{\delta u + P \delta v + (f_2 - f_1 + P_2 v_2 - P_1 v_1) \delta \epsilon_1}{T},$$

Mittelst (28) folgt:

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta S = M \delta s + s \delta M \\ = \frac{M k}{T} \delta T + M \frac{\partial P}{\partial T} \delta v + s \delta M + M \left( s_1 - s_2 - v_1 \frac{\partial P_1}{\partial T} + v_2 \frac{\partial P_2}{\partial T} \right) \delta \epsilon_1. \end{array} \right.$$

An die Gleichungen (27) und (30) lassen sich ganz ähnliche Betrachtungen anknüpfen wie an die früheren Gleichungen (14) und (15), in welche diese übergehen, wenn man  $\delta \epsilon_1 = 0$  setzt. Eine Verwirklichung der hier betrachteten Zustandsänderung durch einen reversiblen Process erfordert eine Aenderung des Mischungsverhältnisses des Gemenges in um-

kehrbarer Weise. Dies lässt sich etwa dadurch ausgeführt denken, dass man das Gemenge mit einem (unendlich dünnen) Stempel comprimirt, der aus einer für das eine Einzelgas vollständig permeablen, für das andere aber undurchdringlichen Substanz gefertigt ist.<sup>1)</sup> Mit Hülfe eines solchen Processes lässt sich die Zustandsänderung  $\delta T$ ,  $\delta v$ ,  $\delta M$ ,  $\delta \varepsilon_1$  auf umkehrbare Weise herbeiführen.

Mittelst des gefundenen Werthes der Entropie sollen nun einige Gleichgewichtsaufgaben gelöst werden, indem jedesmal der dem absoluten Maximum der Entropie entsprechende Zustand aufgesucht wird.

Gleichgewicht eines Gasgemenges, ohne Berücksichtigung der Schwere.

Als gegeben setzen wir voraus die Massen der einzelnen Gase, das Gesamtvolumen und die Gesamtenergie des Gemenges. Dann haben wir als feste äussere Bedingungen, wenn  $dM$  ein Massenelement des Gemenges bezeichnet:

$$\int dM = \text{const.}, \quad \int \varepsilon_1 dM = \text{const.},$$

$$\int v dM = \text{const.}, \quad \int u dM = \text{const.}$$

Daraus für eine unendlich kleine virtuelle Zustandsänderung, wenn wir  $\delta dM = 0$  annehmen:

$$(31) \quad \int \delta \varepsilon_1 dM = 0, \quad \int \delta v dM = 0, \quad \int \delta u dM = 0.$$

Der Werth der Entropie des Gemenges beträgt:

$$S = \int s dM.$$

Die nothwendige Bedingung des Maximums derselben, also des Gleichgewichts, wird gegeben durch die Gleichung:

$$\delta S = \int \delta s dM = 0$$

gültig für alle Werthe der Variationen, die mit den obigen Bedingungen verträglich sind. Ersetzt man  $\delta s$  durch (29) und addirt hierzu die Gleichungen (31) der festen Bedin-

---

1) Eine solche Substanz ist z. B. für ein Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff Platin, welches, in glühendem Zustande, den Wasserstoff mit Leichtigkeit diffundiren lässt, während Stickstoff nicht hindurch dringen kann.

gungen, nachdem sie resp. mit den constanten Grössen  $A$ ,  $B$ ,  $C$  multiplicirt worden sind, so ergibt sich:

$$\int \left\{ \left( \frac{1}{T} + C \right) \delta u + \left( \frac{P}{T} + B \right) \delta v + \left( \frac{f_2 - f_1 + P_2 v_2 - P_1 v_1}{T} + A \right) \delta \varepsilon_1 \right\} dM = 0,$$

und die Bedingungen des Gleichgewichts lauten:

$$(32) \quad \frac{1}{T} + C = 0.$$

$$(33) \quad \frac{P}{T} + B = 0.$$

$$(34) \quad \frac{f_2 - f_1 + P_2 v_2 - P_1 v_1}{T} + A = 0.$$

Diese Gleichungen sprechen aus, dass im Zustand des Gleichgewichts die Temperatur  $T$ , der Druck  $P$  und die Partialdrucke  $P_1$  und  $P_2$  der einzelnen Gase überall constant sind. Die letzte Bedingung findet man aus (34) durch Bildung des Differentialis dieser Gleichung, indem man von einem Massentheilchen auf ein benachbartes übergeht. Da nämlich  $T$  constant, so folgt dann:

$$\frac{\partial f_2}{\partial v_2} dv_2 - \frac{\partial f_1}{\partial v_1} dv_1 + P_2 dv_2 - P_1 dv_1 + v_2 dP_2 - v_1 dP_1 = 0.$$

Daraus mit Rücksicht auf (3):

$$v_1 dP_1 - v_2 dP_2 = 0.$$

Nun ist aber nach (23) und (33):

$$dP_1 + dP_2 = dP = 0, \quad \text{folglich:}$$

$$dP_1 = 0 \quad \text{und:} \quad dP_2 = 0.$$

Die Werthe von  $A$ ,  $B$ ,  $C$  ergeben sich aus den gegebenen äusseren Bedingungen. Es ist auch leicht zu zeigen, dass dieser Zustand wirklich einem Maximum, nicht etwa einem Minimum der Entropie entspricht, indem man sich überzeugt, dass für diesen Zustand die zweite Variation  $\delta^2 S$  für alle mit den festen Bedingungen verträglichen Zustandsänderungen wesentlich negativ ist; indess soll diese Rechnung hier nicht ausgeführt werden.

Gleichgewicht eines Gasgemenges mit Rücksicht auf die Schwere.

Bestimmen wir der Einfachheit halber zunächst das Gleichgewicht eines Gases von constanter chemischer Zusammensetzung mit Rücksicht auf dessen Schwere, so haben

wir wieder das Maximum der Entropie aufzusuchen. Die äusseren Bedingungen sind dann gegeben durch die Masse, die Gesamtenergie und das Gesamtvolumen des Gases, als welches wir uns einen festen verticalen Cylinder vom Querschnitt  $q$  denken. Dann lauten diese Bedingungen:

$$\int dM = \text{const.}, \quad \int v dM = \text{const.}, \\ \int (u + gx) dM = \text{const.}$$

Denn die Gesamtenergie setzt sich in diesem Falle zusammen aus der inneren Energie  $\int u dM$  des Gases und der Energie seiner Schwere:  $\int g x dM$ , wobei  $x$  die Höhe des Massentheilchens  $dM$  über einer beliebig gewählten festen Horizontalebene bezeichnet, und  $g$  die (als constant angenommene) Beschleunigung der Schwere ist. Daraus ergeben sich für eine virtuelle Zustandsänderung, wenn  $\delta dM = 0$ , die festen Bedingungen:

$$(35) \quad \int \delta v dM = 0.$$

$$(36) \quad \int (\delta u + g \delta x) dM = 0.$$

Die Bedingung des Maximums der Entropie lautet wieder:

$$\int \delta s dM = 0.$$

Addirt man zu dieser Gleichung die Bedingungen (35) und (36), nachdem man sie mit den Constanten  $A$  und  $B$  multiplicirt hat, und setzt aus (9) den Werth von  $\delta s^1$  ein, so ergibt sich:

$$(37) \quad \int \left\{ \left( \frac{1}{T} + B \right) \delta u + \left( \frac{P}{T} + A \right) \delta v + B g \delta x \right\} dM = 0.$$

Die Variationen  $\delta v$  und  $\delta x$  sind aber nicht unabhängig voneinander, vielmehr besteht, wenn wir der einfacheren Rechnung halber gleich annehmen, dass das spec. Volumen  $v$  des Gases in einer horizontalen Ebene überall das nämliche ist, die Relation:

$$(38) \quad v dM = q dx,$$

worin jede Gleichungsseite das von zwei unendlich benach-

1) Der Werth der Entropie hängt nur von dem inneren Zustand eines Körpers ab; äussere frei verwandelbare Arbeit, wie sie durch die Energie der Schwere dargestellt wird, geht nicht in ihren Ausdruck ein. (S. meine Abhandl. über d. 2. Haupts. d. m. W. p. 36).

barten Querschnitten des Cylinders begrenzte Volumen bezeichnet, in welchem die Masse  $dM$  des Gases sich befindet. Daraus ergibt sich durch Variation:

$$\delta v dM = q \delta dx$$

und durch Einsetzung des Werthes von  $\delta v$  in die Gleichung (37) die Bedingungen des Maximums:

$$\frac{1}{T} + B = 0, \quad \text{also:} \quad T = -\frac{1}{B} = \text{const.} \quad \text{und:}$$

$$(39) \quad \int \left\{ \left( \frac{P}{T} + A \right) q \delta dx - \frac{g \delta x}{T} dM \right\} = 0$$

oder durch partielle Integration, da  $\delta x$  an den Grenzen verschwindet:

$$- \int \frac{\delta x}{T} (q dP + g dM) = 0. \quad \text{Daraus:}$$

$$q dP + g dM = 0$$

oder mit Rücksicht auf (38):

$$(40) \quad \frac{dP}{dx} + \frac{g}{v} = 0.$$

Hierdurch ist das Gesetz der Abnahme des Druckes mit der Höhe gegeben, da  $P$  eine bestimmte Function von  $T$  (const.) und  $v$  ist. Diese Gleichung ist, wie man sieht, identisch mit derjenigen, die aus der Bedingung gewonnen wird, dass die Differenz der Drucke in zwei verschiedenen Querschnitten gemessen wird durch die Schwere der zwischen ihnen befindlichen Gasschicht. Für ein vollkommenes Gas ist:

$$P = \frac{hT}{v}, \quad \text{wobei } h \text{ constant,}$$

und die Gleichung (40) liefert durch Integration die bekannte, den barometrischen Höhemessungen zu Grunde liegende Formel:

$$(41) \quad P = p \cdot e^{-\frac{gx}{hT}},$$

wobei  $p$  den Werth des Druckes  $P$  für  $x = 0$  bedeutet.

Auf ähnliche Weise soll nun das Gleichgewicht eines schweren Gasgemenges berechnet werden. Wir denken uns wieder ein Gemenge von zwei Gasen oder Dämpfen (die Verallgemeinerung auf mehrere Gase ist leicht durchzuführen) mit bestimmten Massen und bestimmter Gesamtenergie in

einem festen verticalen Cylinder vom Querschnitt  $q$  eingeschlossen und suchen die Bedingung des Maximums der Entropie. Hierfür gelten dann wieder die Gleichungen:

$$\int dM = \text{const.}, \quad \int \varepsilon_1 dM = \text{const.},$$

$$\int v dM = \text{const.}, \quad \int (u + gx) dM = \text{const.}$$

durch deren Variation, für  $\delta dM = 0$ , die Bedingungen hervorgehen:

$$\int \delta \varepsilon_1 dM = 0, \quad \int \delta v dM = 0, \quad \int (\delta u + g \delta x) dM = 0.$$

Die Gleichungen der Reihe nach mit den Constanten  $A, B, C$  multiplicirt und zur Gleichung:

$$\delta S = \int \delta s dM = 0$$

addirt, ergeben mit Rücksicht auf (29) als Bedingung des Maximums der Entropie:

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int \left\{ \left( \frac{1}{T} + C \right) \delta u + \left( \frac{P}{T} + B \right) \delta v \right. \\ \left. + \left( \frac{f_2 - f_1 + P_2 v_2 - P_1 v_1}{T} + A \right) \delta \varepsilon_1 + C g \delta x \right\} dM = 0. \end{array} \right.$$

Da aber stets, wie in (38):

$$(43) \quad \begin{array}{ll} v dM = q dx, & \text{also auch:} \\ \delta v dM = q \delta dx, & \end{array}$$

so zerfällt die Gleichung (42) in die Bedingungen:

$$(44) \quad \begin{array}{l} \frac{1}{T} + C = 0, \quad \text{also } T = -\frac{1}{C} = \text{const.} \\ f_2 - f_1 + \frac{P_2 v_2 - P_1 v_1}{T} + A = 0, \end{array}$$

$$\int \left\{ \left( \frac{P}{T} + B \right) q \delta dx - \frac{g \delta x}{T} dM \right\} = 0.$$

Aus der letzten Gleichung folgt ebenso wie aus (39):

$$q dP + g dM = 0,$$

oder nach (43):

$$(45) \quad \frac{dP}{dx} + \frac{g}{v} = 0.$$

Diese Gleichung genügt aber hier noch nicht, um  $P$  als Function von  $x$  darzustellen, weil  $P$  ausser von  $v$  (und dem constanten  $T$ ) noch von  $\varepsilon_1$  abhängt. Es kommt aber auch noch die Gleichung (44) hinzu, welche, da  $T$  constant, nach  $x$  differenziert ergibt:

$$\frac{\partial f_2}{\partial v_2} \cdot \frac{dv_2}{dx} - \frac{\partial f_1}{\partial v_1} \cdot \frac{dv_1}{dx} + P_2 \frac{dv_2}{dx} - P_1 \frac{dv_1}{dx} + v_2 \frac{dP_2}{dx} - v_1 \frac{dP_1}{dx} = 0.$$

Hier heben sich die vier ersten Glieder nach (3) gegenseitig auf, und es bleibt übrig:

$$v_1 \frac{dP_1}{dx} - v_2 \frac{dP_2}{dx} = 0.$$

Nun folgt aus (45) mit Rücksicht auf (23) und (21):

$$\frac{dP_1}{dx} + \frac{dP_2}{dx} + g \cdot \left( \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right) = 0.$$

Also aus den letzten beiden Gleichungen:

$$(46) \quad \frac{dP_1}{dx} + \frac{g}{v_1} = 0, \quad \frac{dP_2}{dx} + \frac{g}{v_2} = 0.$$

Hieraus kann sowohl  $P_1$  als auch  $P_2$  als Function von  $x$  berechnet werden.

Vergleicht man diese Gleichungen mit (40), so ist ersichtlich, dass jedes Gas sich im Gleichgewichtszustand so verhält, als ob es ganz allein für sich in dem betrachteten Raum vorhanden wäre. Dieser Satz ist unter dem Namen des Dalton'schen Gesetzes bekannt und bereits mehrfach, namentlich von Maxwell und Stefan sowohl aus der kinetischen Gastheorie als auch unabhängig von derselben, unter gewissen einfachen Voraussetzungen, abgeleitet worden.<sup>1)</sup> Für ein Gemenge von zwei vollkommenen Gasen hat man zu setzen:

$$(47) \quad P_1 = \frac{h_1 T}{v_1}, \quad P_2 = \frac{h_2 T}{v_2},$$

wobei  $h_1$  und  $h_2$  nur von der Natur der beiden Gase abhängen und deren spezifischen Gewichten umgekehrt proportional sind. Dann ergibt sich aus (46), analog der Gleichung (41):

$$(48) \quad P_1 = p_1 \cdot e^{-\frac{gx}{h_1 T}}, \quad P_2 = p_2 \cdot e^{-\frac{gx}{h_2 T}},$$

( $p_1$  und  $p_2$  die Partialdrucke der beiden Gase für  $x=0$ ) sodass man für den Druck  $P$  des Gemenges in der Höhe  $x$  hat:

$$P = p_1 e^{-\frac{gx}{h_1 T}} + p_2 e^{-\frac{gx}{h_2 T}}.$$

---

1) J. Stefan, Wien. Ber. **63**. p. 70. 1871. Die von Stefan gemachte Einschränkung auf den Fall, dass die Gase dem Mariotte'schen Gesetz folgen, ist nach unserer Ableitung unwesentlich.

Da ferner nach (47) und (48):

$$v_1 = \frac{h_1 T}{p_1} e^{\frac{gx}{h_1 T}}, \quad v_2 = \frac{h_2 T}{p_2} e^{\frac{gx}{h_2 T}},$$

so folgt daraus das spezifische Volumen  $v$  des Gemenges nach (21):

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}.$$

Auch das Mischungsverhältniss der beiden Gase ändert sich mit der Höhe, und zwar ergeben die Gleichungen (22):

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{h_2 p_1}{h_1 p_2} \cdot e^{\frac{gx}{T} \left( \frac{1}{h_2} - \frac{1}{h_1} \right)},$$

für das Verhältniss der Massen der einzelnen Gase, die in einem Quantum des Gemenges enthalten sind. Dies Verhältniss  $\varepsilon_1/\varepsilon_2$  wächst zugleich mit  $x$ , wenn  $h_1 > h_2$ , es wird also in grösseren Höhen das specifisch leichtere Gas mit grösserem Procentgehalt in die Mischung eingehen. Da man gewöhnlich das Mischungsverhältniss vollkommener Gase nicht nach Massen, sondern nach Volumina misst, so folgt schliesslich noch der Ausdruck für das Verhältniss der Volumina, welche die in einem Quantum des Gemenges befindlichen Gase einnehmen würden, wenn jedes für sich allein bei der nämlichen Temperatur  $T$  dem ganzen Druck  $P$  ausgesetzt wäre:

$$\frac{\varepsilon_1 h_1}{\varepsilon_2 h_2} = \frac{p_1}{p_2} e^{\frac{gx}{h} \left( \frac{1}{h_2} - \frac{1}{h_1} \right)}.$$

Zur experimentellen Prüfung des Dalton'schen Gesetzes bietet sich vor allem die Untersuchung des Mischungsverhältnisses der Atmosphäre dar, die wir, mit Vernachlässigung anderer kleiner Gas- und Dampfmengen, als ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff ansehen können. Da Stickstoff etwas leichter ist als Sauerstoff, so muss hiernach der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre mit wachsender Höhe abnehmen. Die diesbezüglichen Rechnungen, aus Formeln, die mit den obigen übereinstimmen, wurden von Tralles<sup>1)</sup>, Benzenberg<sup>2)</sup>,

1) Tralles, Gilb. Ann. 27. p. 400. 1807.

2) J. F. Benzenberg, Gilb. Ann. 42. p. 155. 1812. — Derselbe, Ueb. d. Dalton'sche Theorie. Düsseldorf, J. E. Schanb, 1830. Einige

Hann<sup>1)</sup> ausgeführt und ergeben als Betrag der Abnahme des Procentgehaltes der Luft an Sauerstoff für eine Höhe von 1000 m, von mittleren Höhen aus gerechnet, etwa 0,3 (in Volumenprocenten).

Es ist nun allerdings nicht zu erwarten, dass sich das Gesetz dieser Abnahme durch die Beobachtung mit aller Schärfe erkennen lassen wird, indem die Atmosphäre infolge der beständigen Luftströmungen niemals in den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts gelangt, sondern sich unter Umständen sogar ziemlich weit aus derselben entfernen kann, da ja die Ausgleichung der Mischungsunterschiede als ein Vorgang der Diffusion mit verhältnissmässig geringer Geschwindigkeit erfolgt. Die neueren, von Jolly<sup>2)</sup> und nach dessen Vorgang von Morley<sup>3)</sup> angestellten feineren eudiometrischen Untersuchungen zeigen denn auch schon für eine und dieselbe Höhe  $x$  ein temporäres Schwanken des Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre bis zu 0,5 Volumenprocenten, das wohl zum grossen Theil auf locale Ursachen zurückzuführen ist. Da durch jede Luftströmung eine Vermengung der verschiedenen Luftschichten begünstigt wird, und hierdurch eine Tendenz nach Herstellung eines constanten Mischungsverhältnisses hervortritt, so wird man vermuthen dürfen, dass die Veränderlichkeit des Sauerstoffgehaltes mit der Höhe in Wirklichkeit kleiner sein wird, als die für das Gleichgewicht von der Theorie verlangte.

In der That scheinen die bisher in verschiedenen Höhen vereinzelt ausgeführten eudiometrischen Messungen diese Vermuthung zu bestätigen, jedenfalls aber lässt sich in ihnen eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes mit zunehmender Höhe erkennen.<sup>4)</sup> Immerhin dürfte es von Interesse sein, durch

Irrthümer in B.'s Rechnungen hat C. F. Gauss, Ges. Werke, 5. Göttingen, p. 583, 1867 nachgewiesen und berichtigt.

1) J. Hann, Zeitschr. d. österr. Ges. für Meteorol. 10. p. 22, 1875.

2) Ph. Jolly, Wied. Ann. 6. p. 520. 1879.

3) E. W. Morley, Amer. Journ. of Sc. (3) 22. p. 417. 1881. Vgl. auch Ch. A. Vogler, Zeitschr. d. österr. Ges. f. Meteorol. 17. p. 175. 1882.

4) E. E. Schmid, Lehrb. der Meteorol., in G. Karsten's allg. Encyclopädie. 21. Leipzig 1860. p. 18.

regelmässig fortgesetzte Analysen von Luftproben, die gleichzeitig an verschiedenen direct übereinander liegenden Punkten geschöpft sind, der definitiven Lösung dieser Frage näher zu treten.

Die Berechnung der Entropiefunction für ein Gasgemisch, das kein reines Gemenge darstellt, und überhaupt für einen beliebig zusammengesetzten Körper, wird, wie schon oben erwähnt, ermöglicht durch die Betrachtung eines reversiblen Processes, der die chemische Zusammensetzung des Körpers ändert; solche Prozesse bieten sich dar in der Dissociation, dann der Destillation, der Verdunstung, der Electrolyse, wie sie bereits von Helmholtz untersucht worden sind. Hierbei wird es in erster Linie auf die Bestimmung der freien Energie  $F$  des Körpers ankommen, da nach den Gleichungen auf p. 362 die Kenntniss dieser Function die aller übrigen in Betracht kommenden Zustandsfunctionen in sich schliesst. Ist einmal der Ausdruck der Entropie für alle Körper bekannt, so wird man mit Hülfe des Satzes vom Wachsthum der Gesamtentropie im Stande sein, die Richtung des Verlaufes eines jeden Naturprocesses im voraus zu berechnen.

München, März 1883.

## XII. *Einige kleine Aenderungen am Pyknometer; von Georg W. A. Kohlbaum.*

Die unter fast gleichlautender Ueberschrift von Hrn. Eilhard Wiedemann<sup>1)</sup> veröffentlichte Arbeit, in welcher derselbe ein Pyknometer zur Bestimmung der Dichten fester Körper und zugleich eine Anzahl vorzüglich stimmender Versuche beschreibt, veranlasst mich, auch meinerseits einige Aenderungen, wie ich sie meinen Zwecken entsprechend fand und am Pyknometer angebracht habe, zu veröffentlichen. Diese Aenderungen wurden meist bereits vor längerer Zeit im Bernouillianum in Basel vorgenommen und seiner Zeit

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **17**. p. 983. 1882.