

#### IV. Ueber die innere Beschaffenheit der Gase; von Gustav Hanseman in Eupen.

---

Ein Gas, für welches das Mariotte'sche Gesetz streng gültig seyn soll, muß in Bezug auf seinen Molecularzustand folgenden Bedingungen genügen<sup>1)</sup>:

„Der Raum, welchen die Molecüle des Gases wirklich ausfüllen, muß gegen den ganzen Raum, welchen das Gas einnimmt, verschwindend klein seyn.

Die Zeit eines Stosses, d. h. die Zeit, welche ein Molecül, indem es gegen ein anderes Molecül oder gegen eine feste Wand stößt, bedarf, um seine Bewegung in der Weise zu ändern, wie es durch den Stoss geschieht, muß gegen die Zeit, welche zwischen zwei Stößen vergeht, verschwindend klein seyn.

Der Einfluß der Molecularkräfte muß verschwindend klein seyn“.

Wir können uns diese Bedingungen *vollkommen* erfüllt denken, wenn wir voraussetzen:

1) die Molecüle des Gases wären unendlich kleine Punkte, jeder mit der Masse  $m$  behaftet;

2) bei dem Zusammenstoßen dieser Massenpunkte mit der festen Wand, von welcher wir uns das Gas eingeschlossen denken, fände nur eine Verwandlung ihrer senkrecht zu der Fläche der Wand gerichteten Geschwindigkeitscomponenten in die gleich großen, aber entgegengesetzten Geschwindigkeitscomponenten statt, und diese Veränderungen erfolgten ohne Zeitaufwand;

3) die Bewegungen der Punkte gingen ganz unabhängig von einander und ohne gegenseitige Störung vor sich.

Wird ein solches ideelles Gas angenommen, so darf auf Grund der für dasselbe vorausgesetzten Molecularbeschaffenheit der Satz aufgestellt werden, *dafs die ganze in*

1) Nach Clausius, Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, zweite Abtheilung S. 235.

*diesem Gase enthaltene lebendige Kraft nur in lebendiger Kraft der fortschreitenden Bewegungen der Molecüle bestehe.*

In der That würde es schwierig seyn, sich von einer anderen lebendigen Kraft als der genannten überhaupt eine Vorstellung zu machen. Eine vibrirende Bewegung der Theile eines Molecüles ist undenkbar, denn unter den gegebenen Voraussetzungen würde dieß eine Bewegung ohne Bewegungsraum seyn. Wohl könnte man sich denken, daß jedes Molecül eine rotirende Bewegung mit endlicher Winkelgeschwindigkeit besäße; da aber diese Geschwindigkeit mit einem unendlich kleinen Factor multiplicirt werden müßte, um das Maas der lebendigen Kraft der Rotationsbewegung zu erhalten, so würde doch stets nur eine unendlich kleine und deshalb außer Betracht fallende lebendige Kraft daraus resultiren.

Wie gesagt, ist die Masse jedes Molecüls des hier vorausgesetzten ideellen Gases gleich  $m$ . Die gesammte lebendige Kraft, welche ein Kilogramm desselben enthält, kann mithin:

$$L = \frac{nm u^2}{2}$$

gesetzt werden, wenn  $n$  die Anzahl der Molecüle eines Kilogramms des Gases, und  $\frac{m u^2}{2}$  die durchschnittliche lebendige Kraft eines Molecüles bedeutet. Der Werth  $L$  repräsentirt aber unter den gegebenen Umständen auch die ganze innere Arbeit des Gases, und es ist daher, wenn diese mit  $U_i$  bezeichnet wird:

$$\frac{nm u^2}{2} = U_i. \quad (1)$$

Nun kann ebenfalls, der mechanischen Wärmetheorie gemäß,

$$U_i = \frac{1}{\alpha_i - 1} p v \quad (2)$$

gesetzt werden, wenn  $v$  das Volumen eines Kilogramms des Gases,  $p$  den Druck, den dasselbe auf einen Quadratmeter ausübt, und  $\alpha_i$  das Verhältniß zwischen der specifischen

Wärme bei constantem Drucke und der specifischen Wärme bei constantem Volumen bedeutet, und aus den Gleichungen (1) und (2) läßt sich alsdann der für das ideelle Gas geltende Werth  $\alpha$ , theoretisch entwickeln, sobald  $\frac{nm u^2}{2}$  in einer Function von  $v$  und  $p$ , unabhängig von dem Verhältnisse der specifischen Wärmen, bekannt ist. Was nun die Function anbetrifft, um welche es sich hier handelt, so ist dieselbe von Clausius und von Krönig aus den Voraussetzungen der dynamischen Theorie der Gase entwickelt worden. Beide gelangten aber zu einem sehr verschiedenen Resultate. Der Erstere hat die lebendige Kraft

$$\frac{nm u^2}{2} = \frac{3}{2} p v$$

gefunden, und durch den Vergleich dieser Function mit dem Werthe von

$$U = \frac{1}{\alpha - 1} p v,$$

wie er sich mit Hülfe der durch den Versuch ermittelten Gröfse für  $\alpha$  ergibt, weiter gefolgert <sup>1)</sup>, daß in jedem wirklichen Gase noch ein großer Theil lebendiger Kraft enthalten seyn müsse, welcher nicht durch  $p$  und  $v$  angezeigt würde, und der daher anderen Bewegungen als den fortschreitenden der Molecüle zuzuschreiben wäre.

Nach Krönig soll dagegen:

$$\frac{nm u^2}{2} = 3 p v$$

seyn, und diese Gleichung <sup>2)</sup> gestattet in keiner Weise die soeben erwähnten Folgerungen zu ziehen.

1) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, zweite Abtheilung S. 256 u. f.

2) In Krönig's »Grundzüge einer Theorie der Gase.« Pogg. Ann. Bd. 99,

S. 315 heißt die Gleichung:  $p = \frac{nmc^2}{6xyz}$ , und hierin bedeutet  $xyz$

das Volumen des Gases und  $c$  die Geschwindigkeit seiner Molecüle. Im Uebrigen haben die Buchstaben die gleiche Bedeutung wie oben. Die

Gleichung geht daher in  $p = \frac{nm u^2}{6v}$  über, wenn statt  $c$ ,  $u$  und statt

Ich will nun vor Allem versuchen, zu entscheiden, welche der beiden Gleichungen die richtige ist.

Krönig gelangte zu dem angeführten Resultate, indem er annahm, die Moleküle des Gases bewegten sich nur nach drei senkrecht zu einander stehenden Richtungen hin und her. Da diese Regelmäßigkeit der Bewegungen in der Wirklichkeit nicht vorhanden seyn kann, so wäre es allerdings nothwendig gewesen, zu beweisen, daß eine von den wirklichen Verhältnissen so sehr abweichende Voraussetzung keinen Einfluss auf das zu erzielende Resultat haben könne. Daß dieser Beweis fehlt, ist jedenfalls eine Lücke in der Entwicklung, welche zu der Gleichung  $\frac{nm u^2}{2} = 3pv$  führte.

Bei Clausius findet sich keine solche Lücke; er entwickelt die Gleichung:  $\frac{nm u^2}{2} = \frac{3}{2}pv$  unmittelbar aus der Voraussetzung, die Moleküle des Gases bewegten sich nach

$xyz$ ,  $v$  gesetzt wird. Hieraus folgt  $\frac{nm u^2}{2} = 3pv$ . Aus der von Clausius aufgestellten Gleichung sind seit dem ersten Erscheinen der betreffenden Abhandlung in Poggendorff's Annalen, sehr weitgehende Consequenzen gezogen worden, welche aus dem von Krönig erhaltenen Resultate nicht hätten gefolgert werden dürfen. Es ist daher von nicht geringer Wichtigkeit, zu entscheiden, auf welcher Seite das Recht liegt. So viel ich weiß, ist dieß noch nicht versucht, sondern überall die Gleichung  $\frac{nm u^2}{2} = \frac{3}{2}pv$  als richtig angenommen worden. Selbst

das *Bestehen* einer Verschiedenheit in den Endresultaten, zu welchen die beiden Forscher gelangten, scheint nicht allgemein bekannt zu seyn; wenigstens finde ich, während ich diese Abhandlung schreibe, in zwei soeben erschienenen Schriften: »Die Moleculargesetze« von Dr. W. C. Wittwer, S. 83 und Ch. Briot, Lehrbuch der mechanischen Wärmetheorie« Deutsch von Dr. H. Weber, S. 175, die Bemerkung, Clausius und Krönig wären zu dem nämlichen Resultate gelangt. Maxwell zerlegt (*Phil. Mag. Vol. 35, p. 195*) den Druck eines Gases, wie die Bewegung einer Masse, nur nach drei rechtwinklig zu einander stehenden Richtungen und gelangt dadurch ebenfalls zu der Gleichung von Clausius. Offenbar wirkt aber der Druck in jeder der drei Richtungen nach beiden Seiten hin, also nach sechs Richtungen. Wird dieß berücksichtigt, so verwandelt sich das Resultat von Maxwell in dasjenige, welches Krönig erhalten hat.

allen möglichen Richtungen. Diese Verschiedenheit in den Voraussetzungen ist aber nicht die Ursache des verschiedenen Endresultates; sie liegt vielmehr darin, daß Clausius das Maafs des Druckes, welcher durch jeden einzelnen Stofs eines Molecüls gegen die Wand auf diese ausgeübt wird, gleich  $2mu \cos \vartheta$  setzt, unter  $m$  die Masse und unter  $u \cos \vartheta$  die senkrecht zur Wandfläche gerichtete Geschwindigkeitscomponente verstanden, während Krönig hierfür nur den halb so grofsen Werth angenommen hatte. In des Letzteren »Grundzüge einer Theorie der Gase« heifst es: »Dieser Druck« (gegen eine der angenommenen Wände) »wird hervorgebracht durch die Stöße der Gasatome gegen die Wand. Stiefse gegen die Wand nur ein Atom, so würde der Druck gleich  $mca$  seyn, unter  $a$  die Anzahl der Stöße während der Zeiteinheit verstanden«. Die Druckwirkung jedes einzelnen Stofses wäre also hiernach gleich  $mc$ , und  $c$  hat die gleiche Bedeutung, wie  $u \cos \vartheta$  bei Clausius. Hätte Krönig an Stelle von  $mc$ , analog der Annahme von Clausius,  $2mc$  gesetzt, so würde seine Entwicklung, wie bei diesem, zu der Gleichung:

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

geführt haben; und umgekehrt würde der letztere die Gleichung:

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

erhalten haben, wenn er an Stelle von  $2mu \cos \vartheta$  nur die Hälfte dieses Werthes zu Grunde gelegt hätte. Die Entscheidung darüber, welche der beiden Gleichungen die richtige sey, hängt hiernach davon ab, wie das Maafs des Druckes, der bei jedem einzelnen Stofse eines Molecüles gegen die Wand auf diese ausgeübt wird, gemessen werden muß. Krönig hat seine Ansicht, daß dies durch den Werth  $mc$  geschehen müsse, nicht näher begründet; Clausius dagegen motivirt seine Anschauung, wonach  $2mu \cos \vartheta$  dafür zu setzen sey, in folgender Weise<sup>1)</sup>: »Um die Stärke eines Stofses

1) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, II. Abth., S. 250.

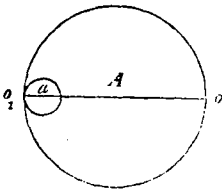
zu bestimmen, muß die ganze Geschwindigkeit in zwei Componenten zerlegt werden, die eine parallel der Wand, die andere senkrecht darauf. Die erstere wird durch den Stoß nicht geändert, und kommt also bei der Bestimmung der Stärke des Stoßes nicht in Betracht, die letztere aber, welche ihrer Größe nach durch  $u \cos \vartheta$  dargestellt wird, wird durch den Stoß in die entgegengesetzte verwandelt. Die Wirkung der Wand auf das Molecül besteht also darin, daß sie ihm in der Richtung der Normale in dem einen Sinne die Geschwindigkeit  $u \cos \vartheta$  entzieht, und im andern Sinne dieselbe Geschwindigkeit mittheilt, oder was dasselbe ist, daß sie ihm im letzteren Sinne die Geschwindigkeit  $2u \cos \vartheta$  mittheilt. Daraus ergibt sich als Größe der Bewegung, welche dem Molecüle mitgetheilt wird, wenn wir die Masse des Molecüls mit  $m$  bezeichnen:  $2mu \cos \vartheta$ .

Hier tritt nun der Unterschied in der Anschauungsweise charakteristisch hervor. Nach Krönig müßte die Größe der Bewegung, welche dem Molecüle mitgetheilt wird,  $mu \cos \vartheta$  seyn, nach Clausius beträgt sie das Doppelte, und zwar deshalb, weil nach seiner Ansicht der Vorgang, einem Molecüle in dem einen Sinne die Geschwindigkeit  $u \cos \vartheta$  zu entziehen und ihm dagegen in dem anderen Sinne die gleiche Geschwindigkeit mitzutheilen, identisch ist mit dem Vorgange, einem Molecül nur die Geschwindigkeit  $2u \cos \vartheta$  in dem letzteren Sinne mitzutheilen<sup>1)</sup>.

Wir wollen an einem sehr einfachen Beispiele die Stichhaltigkeit dieser allgemein herrschenden Ansicht prüfen. A (Figur 1) sey eine absolut elastische<sup>2)</sup> Hohlkugel und

- 1) Die obige Ansicht entspricht der allgemein herrschenden Anschauungsweise über die Wirkungen des Zusammenstoßes. Daß diese nicht in allen Punkten richtig seyn kann, habe ich in einer Schrift: »Die Atome und ihre Bewegungen« ausführlich zu beweisen gesucht und ich beschränke mich daher hier auf den speciellen Fall, welcher oben vorliegt.
- 2) Einfacher wäre es zu sagen »absolut starre.« Die Gründe, weshalb für absolut starre Massen die gleichen Stoßgesetze gelten müssen, wie für absolut elastische, habe ich in der oben genannten Schrift erörtert. Wenn ich trotzdem hier den letzteren Ausdruck gebrauche, so geschieht es lediglich, weil ich jede Veranlassung zu Mißverständnissen vermeiden möchte.

Fig. 1.



ihre Masse gleich  $M$ ; sodann  $a$  eine in dem Hohlraume befindliche absolut elastische Kugel mit der Masse  $m$ . Diese Kugel bewege sich mit der Geschwindigkeit  $C$  auf dem Durchmesser  $oo_1$  hin und her, und das ganze Massensystem, also der gemeinschaftliche Schwerpunkt von  $M + m$  befinde sich in Ruhe. Diese Voraussetzungen sind erfüllt, wenn angenommen wird, dass in dem Augenblicke, wo  $m$  mit der Geschwindigkeit  $C$  gegen den Punkt  $o_1$ , der Hohlkugel stößt, diese letztere eine diametral entgegengesetzte Geschwindigkeit, mithin, wenn  $C$  positiv angenommen wird, eine negative Geschwindigkeit  $c$  besitzt, deren Gröfse in einem solchen Verhältnisse zu  $C$  steht, dafs:

$$mC - Mc = 0$$

ist. Denn alsdann werden, dem Stofsgesetze für absolut elastische Körper zu Folge, durch den Zusammenstoß bei  $o_1$ ,  $m$  die Geschwindigkeit  $-C$  und  $M$  die Geschwindigkeit  $+c$  erhalten; es wird mithin bei  $o$  ein Zusammenstoß erfolgen, bei welchem  $m$  wieder die Geschwindigkeit  $+C$  und  $M$  die Geschwindigkeit  $-c$  erhält, dadurch aufs Neue der erste, dann wieder der zweite Zusammenstoß erfolgen, u. s. f., wobei der gemeinschaftliche Schwerpunkt des ganzen Systems fortwährend in Ruhe bleibt, weil fortwährend die algebraische Summe der beiden Bewegungsgrößen, aus welchen dasselbe besteht, gleich Null ist. Dieser Vorgang findet dadurch statt, dafs bei jedem Zusammenstoße der Hohlkugel  $M$  mit der Kugel  $m$ , die erstere der letzteren jedesmal in dem einen Sinne die Geschwindigkeit  $C$  entzieht und in dem entgegengesetzten Sinne die Geschwindigkeit  $C$  mittheilt. Nun müßte, nach der herrschenden Ansicht, ganz derselbe Vorgang erfolgen, wenn die Hohlkugel  $M$  der Kugel  $m$  in dem letzteren Sinne die Geschwindigkeit  $2C$  mittheilte.

Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkte den Zusammenstoß bei  $o_1$ .  $M$  besitzt vor diesem Zusammenstoße

die Geschwindigkeit  $-c$ , also die lebendige Kraft  $\frac{Mc^2}{2}$ ,  $m$  die Geschwindigkeit  $+C$ , also die lebendige Kraft  $\frac{mC^2}{2}$ ; und es ist  $mC - Mc = 0$ , mithin, wie vorausgesetzt, die Bewegung des Schwerpunktes von  $M + m$  ebenfalls gleich Null. Damit nun in der Masse  $m$  aus der Geschwindigkeit  $+C$  durch Mittheilung der Geschwindigkeit  $-2C$  die Geschwindigkeit  $-C$  entstehe, darf  $m$  von seiner Geschwindigkeit Nichts abgeben, denn geschähe dies, so würde die Geschwindigkeit  $+C$  nicht mehr ganz in der Masse  $m$  enthalten seyn, und es kann doch offenbar aus der Gröfse  $+C$  durch Hinzufügen der Gröfse  $-2C$  nur dann die Gröfse  $-C$  resultiren, wenn die ganze Gröfse  $+C$  auch wirklich da vorhanden ist, wo das Hinzufügen stattfindet. Bei dem betrachteten Zusammenstofse würde also die Kugel  $m$  der Hohlkugel  $M$  keinerlei Bewegung mittheilen, während wohl das Umgekehrte geschieht. *Dies ist ein Verstofs gegen das mechanische Princip von der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung.*

Aus dem soeben Gesagten erhellt ferner, dafs das absolute Maafs der Bewegungsgröfse  $mC$  durch den Zusammenstofse bei  $o_1$  unverändert bleiben müfste, während die Bewegungsgröfse der Hohlkugel abnimmt, weil  $M$  Bewegung auf  $m$  überträgt, also etwas abgibt, ohne dagegen Bewegung als Ersatz zurück zu erhalten. Mithin wäre die algebraische Summe der beiden Bewegungsgröfsen, welche vor dem Stofse gleich Null war, nach dem Stofse nicht mehr gleich Null, das Massensystem  $m + M$  hätte daher durch den Zusammenstofse seiner Theile  $m$  und  $M$  seinem eigenen Schwerpunkte eine Bewegung erteilt. *Dies ist ein Verstofs gegen das mechanische Princip von der Erhaltung des Schwerpunktes.*

Vor dem Zusammenstofse, den wir hier betrachten, war die Summe der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegungen von  $M$  und  $m$  gleich  $\frac{Mc^2}{2} + \frac{mC^2}{2}$ . Mit Zugrundelegung der von Clausius vertretenen Ansicht würde nun,



dem Vorhergehenden gemäß, diese Summe *nach* dem Stofse gleich  $\frac{Mx^2}{2} + \frac{mC^2}{2}$  und hierin  $x < c$  seyn müssen. Da aber der *innere* Zustand, mithin auch die Arbeit innerhalb jeder einzelnen der beiden Massen  $M$  und  $m$  nach dem Stofse ganz so ist, wie vorher, weil diese Massen absolut elastisch vorausgesetzt wurden, und da *aufserhalb* des Massensystems  $M + m$  in Folge des Zusammenstofses weder eine Arbeitszunahme noch eine Arbeitsabnahme entsteht, so würde bei dem Vorgange des Zusammenstofses lebendige Kraft *ohne irgend welchen Ersatz* aus dem Weltall verschwinden. *Diefs ist ein Verstofs gegen das mechanische Princip von der Erhaltung der Kraft.*

Wir sehen somit, dafs die Ansicht, wonach es dasselbe seyn soll, ob zwischen der Wand, — welche in dem gegebenen einfachen Beispiele durch die Masse  $M$  der Hohlkugel dargestellt wird — und dem Molecüle — welches ich durch die Kugel  $m$  ersetze — bei dem Zusammenstofse ein gegenseitiger Austausch gleich grofser, aber der Richtung nach entgegengesetzter Bewegungsgröfsen stattfindet, oder ob die Wand dem Molecüle die doppelte Bewegungsgröfse in einem seiner Bewegung vor dem Stofse entgegengesetzten Sinne mittheile — wir sehen, dafs diese Ansicht nicht richtig seyn kann, weil die letztere Art der Bewegungsänderung gegen die drei wichtigsten Principien der Mechanik verstöfst, wogegen dies bei der Annahme des gegenseitigen Austausches der beiden gleichgrofsen Bewegungsgröfsen in keiner Weise der Fall ist.

Die Gröfse der Bewegung, welche dem Molecüle mitgetheilt wird, mufs hiernach in der Entwicklung von Clausius, derjenigen von Krönig entsprechend, gleich  $mu \cos \vartheta$  gesetzt werden, und alsdann ergibt sich, bei dem Einen wie bei dem Anderen, übereinstimmend die Gleichung:

$$\frac{nm u^2}{2} = 3pv,$$

welche mithin wohl als die richtige betrachtet werden darf.

Für das hier angenommene ideelle Gas wird also zu Folge Gleichung (1):

$$U_i = 3pv \quad (3)$$

und daher aus Gleichung (2):

$$z_i = 1,333 \dots \quad (4)$$

Vergleichen wir dieses Resultat zunächst mit den Ergebnissen, welche die Erfahrung für die sogenannten permanenten Gase gefunden hat. Für diese wird allgemein:

$$z = 1,41$$

angenommen, und man erhält daher durch Einsetzen dieses Werthes in die Gleichung (2):

$$U = 2,44pv. \quad (5)$$

Nun könnte man sagen, es sey:

$$U = U_i + Jpv, \quad (6)$$

wenn  $U_i$ , wie bei dem ideellen Gase, die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegungen der Molecüle und  $Jpv$  die übrige in demselben etwa enthaltene innere Arbeit bedeutet. Clausius, welcher

$$U_i = \frac{3}{2}pv$$

erhielt, konnte hieraus schliessen, dafs ausser der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegungen der Molecüle noch eine andere Arbeit in dem Gase enthalten seyn müsse, weil mit Hülfe dieser Gleichung aus (5) und (6):

$$Jpv = U - U_i = 0,94pv \quad (7)$$

folgt. Die Gleichung:

$$U_i = 3pv$$

gestattet aber diesen Schlufs in keiner Weise, weil damit:

$$Jpv = -0,56pv$$

wird, also — wenn man überhaupt ohne Weiteres einen Schlufs ziehen wollte — gefolgert werden müfste, dafs in dem wirklichen Gase *weniger* Arbeit enthalten sey, als die, welche durch die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegungen seiner Molecüle gegeben ist. Es würde dies aber sehr voreilig gefolgert seyn, indem damit die widersinnige Behauptung aufgestellt wäre, dafs in dem Gase *weniger* Arbeit enthalten sey, als darin enthalten ist. Wir müssen also vorsichtig seyn, um so mehr, als sich auch an-

dere Folgerungen aus dem gefundenen Resultate ziehen lassen.

So könnte man z. B. schliessen, dafs der durch die Erfahrung ermittelte Werth für  $\alpha$  nicht richtig sey; dafs also bei den Beobachtungen, aus welchen derselbe hervorging, Fehler begangen wurden oder Umstände aufser Acht geblieben sind, welche das Resultat wesentlich beeinflussen. Ein solches Mißtrauen, jenem Erfahrungswerthe gegenüber, ist indess nicht gerechtfertigt, weil derselbe auf ganz *verschiedenartigen* Wegen übereinstimmend gefunden und durch andere Erfahrungswerthe, mit Hülfe theoretischer Betrachtungen, vollkommen bestätigt worden ist. Wird nun, wie es hiernach wohl geschehen darf, an dem aufgestellten Erfahrungswerthe von  $\alpha$  für die permanenten Gase festgehalten, so läfst sich, *mit Recht*, zunächst nur die folgende allgemeine Betrachtung auf Grund des Ergebnisses für das ideelle Gas anstellen.

Nimmt man ein permanentes Gas, wie es wirklich ist, so ergiebt sich:

$$U = \frac{1}{\alpha - 1} p v;$$

abstrahirt man dagegen von der Wirklichkeit, indem man die Beschaffenheit des Gases genau so annimmt, wie es für das im Anfange vorausgesetzte ideelle Gas geschehen ist, so folgt:

$$U_i = 3 p v.$$

Mithin bezeichnet die Differenz:

$$U - U_i = \left( \frac{1}{\alpha - 1} - 3 \right) p v \quad (8)$$

weiter Nichts, als den *Gesamteinfluß aller Unterschiede, welche zwischen dem wirklichen Zustande und dem ideellen bestehen*, ausgedrückt in einer Function von  $p$  und  $v$ .

Ich will nun versuchen aus dieser allgemeinen Folgerung einige weitere Schlüsse zu ziehen, welche — wie ich glaube — geeignet seyn werden, über die innere Beschaffenheit der Gase Licht zu verbreiten.

Zerlegen wir zunächst den durch  $\left( \frac{1}{\alpha - 1} - 3 \right) p v$  ausge-

drückten Gesamteinfluss in drei Theile  $Jpv$ ,  $Dpv$  und  $Xpv$ , so dass

$$J + D + X = \frac{1}{x-1} - 3 \quad (9)$$

ist.  $Jpv$  soll nun den Theileinfluss bedeuten, welcher dadurch ausgeübt wird, dass in dem wirklichen Gase, im Gegensatze zu dem ideellen, die Molecüle eine rotirende Bewegung mit endlich grosser lebendiger Kraft, und innere Bewegung besitzen können; ich sage »können«, weil ja aus der Gleich. (8) keineswegs hervorgeht, dass dies unter allen Umständen der Fall seyn *muss*, wie Clausius aus seiner, der Gleichung (7) analogen Function geschlossen hat. Sodann soll  $Dpv$  den Theileinfluss bedeuten, welcher dadurch ausgeübt wird, dass die Molecüle des wirklichen Gases, im Gegensatze zu dem ideellen, eine Ausdehnung besitzen <sup>1)</sup>. Und endlich soll  $Xpv$  den einstweilen noch unbestimmt bleibenden Theileinfluss bezeichnen.

Zu Folge (8) und (9) ist:

$$U = U_i + Jpv + Dpv + Xpv \quad (10)$$

und wir wollen jetzt die hierin vorkommenden Grössen  $Jpv$ ,  $Dpv$  und  $Xpv$  im Einzelnen betrachten.

$Jpv$  kann nur Null oder eine *positive* Grösse seyn, weil  $U_i$  weder die rotirende Bewegung der Molecüle, noch irgend eine innerhalb derselben stattfindende Bewegung enthält, wogegen  $U$  die *gesammte* innere Arbeit, also auch diese Bewegungen umfasst, wenn sie überhaupt vorhanden sind. Was nun den Werth von  $Jpv$  anbetrifft, so steht derselbe, wie dies auch Clausius nachgewiesen hat <sup>2)</sup>,

- 1) Oder — was im Grunde auf dasselbe hinausläuft und nur dem menschlichen Verständnisse ungleich ferner liegt, — dass die Molecüle aus *Kräftepunkten* bestehen, und dass die abstossenden Kräfte, welche in diesen ausdehnungslosen Wohnungen hausen, nur eine Annäherung anderer Molecüle bis auf gewisse Distanz gestatten.
- 2) Abhandlungen. II. Abtheilung S. 232 u. f. Clausius stellt S. 258 einen bestimmten Werth für das, was oben mit  $Jpv$  bezeichnet wurde, auf und zwar übereinstimmend den gleichen Werth für alle permanenten Gase. Dies kann aber nicht richtig seyn; erstens wegen der der Berech-

jedenfalls, bei einem bestimmten Zustande eines Gases, in einem bestimmten Verhältnisse zu der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegungen der Molecüle, weil durch das Zusammenstoßen der Molecüle untereinander zwischen den Bewegungen ihrer Bestandtheile und ihren fortschreitenden Bewegungen ein bestimmter Gleichgewichtszustand hergestellt wird. Ob aber jenes Verhältniß, wie es nach Clausius der Fall seyn soll, bei einfachen, d. h. die Zusammensetzung der Molecüle nicht betreffenden Zustandsveränderungen des Gases constant bleibt, scheint mir daraus noch nicht mit zwingender Nothwendigkeit hervorzugehen. Ich ziehe deshalb vor, einstweilen  $J$  noch als eine ganz unbestimmte Function zu betrachten, von welcher nur das Eine mit Gewißheit gesagt werden darf, daß sie nämlich nicht negativ seyn kann.

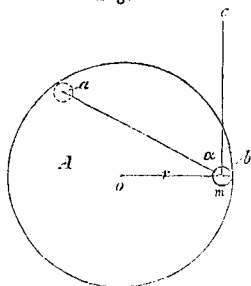
Der Werth  $Dpv$  läßt sich leicht bestimmter gestalten, wenn die Annahme zu Grunde gelegt wird, daß die Molecüle kugelförmig seien. Ein mit Hülfe dieser Annahme erzielltes Resultat ist vielleicht nicht absolut richtig; die Abweichung wird aber keinesfalls wesentlich seyn, weil der Einfluß der Ausdehnung der Molecüle auf den Werth (10) von  $U$  in der Verkürzung der Wege, welche die Molecüle zu durchlaufen haben, seinen Grund hat, und weil die durchschnittliche GröÙe der Weglängen bei Gasen nicht von der Entfernung bestimmter Theile eines Molecüls von bestimmten Theilen eines anderen abhängt, sondern nur von dem Verhältnisse des Raumes, den die Materie des Gases ausfüllt, zu dem freien Bewegungsraume.

Mit Hülfe der erwähnten Annahme wird nun die Function  $\frac{nm u^2}{2} = f(v, p)$  gefunden wie folgt.

A (Fig. 2) sey eine Hohlkugel mit dem inneren Radius  $r$ , und in dieser Hohlkugel bewege sich ein einziges

nun zu Grunde gelegten Gleichung  $\frac{nm u^2}{2} = \frac{3}{2} p v$ , und zweitens wegen der Nichtbeachtung aller anderen Unterschiede zwischen dem ideellen und wirklichen Zustande eines Gases.

Fig. 2.



Molecül, dessen Masse mit  $m$ , dessen Durchmesser mit  $D$  und dessen Geschwindigkeit mit  $u$  bezeichnet werden möge; dabei soll, analog der Voraussetzung, welche Clausius bei der Entwicklung der obigen Function für das ideelle Gas gemacht hat, das Molecül, bei jedem Stosse gegen die innere Wand, mit unveränderter centraler, d. h. gegen den Mittelpunkt  $o$  gerichteter Bewegungscomponente zurückgestossen werden. Angenommen, das Molecül bewege sich jetzt, nachdem dasselbe in der Lage  $a$  gegen die Wand stiess, nach  $b$  hin, um in dieser Lage aufs Neue dagegen zu stossen. Die Zeit, welche zwischen den beiden Stössen vergeht, ist:

$$t = \frac{\overline{ab}}{u}.$$

Nun ist:

$$\overline{ab} = 2 \left( r - \frac{D}{2} \right) \sin \alpha,$$

wenn  $\alpha$  den Winkel bedeutet, welchen die Richtung des Weges  $\overline{ab}$  mit der in der Ebene von  $\overline{ab}$  und dem Radius  $r$ , in der Entfernung  $r - \frac{D}{2}$  vom Mittelpunkte der Hohlkugel, auf  $r$  errichteten Normale  $bc$  bildet. Also folgt:

$$t = \frac{2 \left( r - \frac{D}{2} \right) \sin \alpha}{u} \quad (11).$$

Während dieser Zeit findet also der Eine Stoss bei  $b$  statt, und da die Druckwirkung dieses Stosses gleich der Bewegungsgrösse  $mu \sin \alpha$  ist, so darf gesagt werden, dass während der Zeit  $t$  gegen die ganze innere Kugelfläche  $F$  der Druck  $mu \sin \alpha$  ausgeübt werde; mithin ist das Maass des Druckes während der Zeiteinheit gegen die Flächeneinheit:

$$p = \frac{mu \sin \alpha}{t \cdot F} \quad (12),$$

oder, wenn hier der Werth (11) von  $t$  eingesetzt und  $F$  durch  $4\pi r^2$  ausgedrückt wird,

$$p = \frac{nu^2}{8\left(r - \frac{D}{2}\right)\pi r^2} \quad (13).$$

Nehmen wir jetzt an, 1 Kilogramm eines Gases enthalte  $n$  Molecüle  $m$ . Sein Volumen sey  $v$  und die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegungen der  $n$  Molecüle  $\frac{nm u^2}{2}$ . Alsdann brauchen wir, um die soeben gemachten Betrachtungen auf dieses Gas beziehen zu können, nur die Dichtigkeit desselben gleich der Dichtigkeit im Innern der Hohlkugel  $A$ , also:

$$\frac{nm}{v} = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (14)$$

oder:

$$\frac{nm}{n(D+e)^3} = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (15)$$

zu setzen, wo alsdann  $e$  die mittlere Entfernung<sup>1)</sup> zwischen den Molecülen bedeutet. Aus (14) folgt:

$$\pi r^2 = \frac{3v}{4nr} \quad (16)$$

und mit Hülfe dieser Gleichung geht (13) über in:

$$pv = \frac{r}{3\left(r - \frac{D}{2}\right)} \cdot \frac{nm u^2}{2}.$$

Hieraus ergibt sich sodann, wenn anstatt  $r$  der aus (15) hervorgehende Werth:

$$r = \frac{D+e}{\left(\frac{4}{3}\pi\right)^{\frac{1}{3}}},$$

und außerdem das Verhältniß zwischen der mittleren Entfernung  $e$  und dem Durchmesser  $D$ , also der Quotient:

1) Obgleich das, was unter  $e$  zu verstehen ist, aus der Gleichung (15) deutlich hervorgeht, so bemerke ich doch, um jedes Mißverständniß zu vermeiden, ausdrücklich, daß  $e$  nicht die Entfernung der *Mittelpunkte* zweier benachbarter Molecüle bedeutet, sondern die Entfernung, welche dem freien, nicht durch Materie ausgefüllten Zwischenraume entspricht, also die Entfernung der Mittelpunkte zweier benachbarter, kugelförmig vorausgesetzter Molecüle, *weniger* der Summe ihrer Radien.

$$\frac{e}{D} = \sigma, \text{ mithin } e = D\sigma$$

gesetzt wird,

$$\frac{nm u^2}{2} = 3pv \left( 1 - \frac{\left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}}}{1 + \sigma} \right) \quad (17).$$

Hier bedeutet  $\frac{nm u^2}{2}$  die Summe von  $U_i$  und  $Dpv$ , und da  $U_i = 3pv$  ist, so folgt:

$$Dpv = - \frac{3 \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}}}{1 + \sigma} pv = - 3 \frac{0,806}{1 + \sigma} pv,$$

also:

$$D = - 3 \frac{0,806}{1 + \sigma},$$

und es ist klar, daß der Werth von  $\sigma$  in dieser Gleichung nur eine Function des Volumens  $v$  seyn kann, welche sich nach derselben Richtung hin ändert wie  $v$ .

Zufolge Gleichung (9) darf jetzt gesetzt werden:

$$X = 3 \frac{0,806}{1 + \sigma} - \left( 3 - \frac{1}{x - 1} + J \right) \quad (18).$$

Wird das vorhin Gesagte berücksichtigt, wonach  $J$  nicht negativ seyn kann, so lehrt diese Gleichung erstens, daß der noch unbestimmte Einfluß  $Xpv$  in jedem Falle so lange negativ bleibt als:

$$3 \frac{0,806}{1 + \sigma} < 3 - \frac{1}{x - 1}$$

ist, und zweitens, daß der negative Werth von  $X$  bei den permanenten Gasen, welche sich in dem Normalzustande, d. h. unter dem gewöhnlichen Atmosphärendrucke befinden, in jedem Falle größer als 0,32 seyn muß. Letzteres folgt einfach, wenn in Gleichung (18)  $x = 1,41$  gesetzt und alsdann beachtet wird, daß bei den permanenten Gasen im Normalzustande  $\sigma$  keinesfalls kleiner als 9 angenommen werden darf, weil sonst die großen Zusammendrückungen der Gase, welche thatsächlich vorgenommen worden sind, nicht möglich gewesen wären.



Dieses Resultat verdient gewifs in hohem Grade bei den Entwicklungen der dynamischen Theorie der Gase berücksichtigt zu werden, denn es liefert den Beweis dafür, daß im Innern der Gase noch Vorgänge stattfinden müssen, welche einen viel bedeutenderen Einfluß auf ihre Druckverhältnisse ausüben, als derjenige, den man bisher auf Grund etwa noch wirksamer Molecularkräfte anzunehmen sich berechtigt glaubte.

Was nun die Natur dieser Vorgänge anbetrifft, so giebt uns die Gleichung (12), wenn in dieselbe die Werthe von  $t$  und  $F$  eingeführt werden, einen sehr deutlichen Fingerzeig. So umgeformt, heist dieselbe:

$$p = \frac{m u \sin \alpha}{\frac{2 \left( r - \frac{D}{2} \right) \sin \alpha}{u} 4 \pi r^2}.$$

Hierin sind  $\alpha$  und  $u$  Werthe, welche bei einem wirklichen Gase fortwährenden Veränderungen unterliegen. Bei der für das ideelle Gas entwickelten Gleichung wurde aber  $u$  als unveränderlich angenommen, und die Veränderungen von  $\alpha$  hatten keinen Einfluß auf  $p$ , weil sie Zähler und Nenner des Bruches in gleicher Weise beeinflussen. Es liegt also dem gewonnenen Resultate die Voraussetzung zu Grunde, daß die Geschwindigkeit, womit die Molecüle des Gases gegen die dasselbe einschließenden Wände stoßen, im Durchschnitte gerade so groß sey, wie die Geschwindigkeit, welche sich aus der mittleren lebendigen Kraft aller fortschreitenden Bewegungen der Molecüle überhaupt ergibt, und außerdem noch die weitere Voraussetzung, daß die Bewegung jedes Molecüles auch in der größten Nähe der Wand oder eines anderen Molecüles geradlinig bleibe, denn nur unter dieser Voraussetzung darf der Winkel, welcher die Stärke des centralen Stosses bestimmt, dem Winkel gleich gesetzt werden, aus dem sich die zwischen zwei Stößen verfließende Zeit ergibt. Dieß sind aber für das ideelle Gas gemachte Voraussetzungen, deren Annahme bei dem wirklichen Gase keine Nothwendigkeit und jetzt um

so weniger zulässig ist, weil damit, abgesehen von einer möglicherweise stattfindenden Bewegung der *Theile* jedes Molecüles und von einer *Zeitdauer* jedes Zusammenstosses, der einzige noch denkbare Unterschied zwischen dem *vor-*  
*ausgesetzten ideellen* Zustande und dem *wirklichen* verschwinden würde. Ja, wir müssen, *weil* dieß der Fall ist, und weil thatsächlich noch der sehr wesentliche, auf eine Bewegung der Molecültheile und auf eine Zeitdauer<sup>1)</sup> der Zusammenstöße nicht zurückführbare Unterschied besteht, dessen Einfluß wir durch *Xpø* dargestellt haben, diesen Unterschied nothwendigerweise darin suchen, daß bei dem wirklichen Gase, im Gegensatze zu dem ideellen, die Molecüle mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit gegen die Wände stoßen, welche *verschieden* von derjenigen ist, die sich aus der *mittleren lebendigen Kraft* ergibt; wir müssen also annehmen, daß *die Bewegungen der Molecüle noch anderen Veränderungen unterliegen, als denjenigen, welche durch ihr Zusammenstoßen untereinander und mit den das Gas einschließenden Wänden erfolgen.*

Ohne mich weiter in Speculationen über die *Ursache* dieser Veränderungen einzulassen<sup>2)</sup>, will ich in dem Fol-

- 1) Bei Annahme einer Zeitdauer des Zusammenstosses würde *Xpø* noch größer werden.
- 2) Wie sich ergeben wird, müssen die Veränderungen auf einer Beschleunigung der Bewegung jedes sich der Wand nähernden Molecüles beruhen. Ich glaube nicht, daß sich diese Beschleunigung auf die sogenannten Molecularkräfte zurückführen läßt; außerdem wäre damit auch nicht viel gewonnen, so lange die Gesetze der Molecularkräfte so unbestimmt sind. Der außerordentliche Nutzen, welcher aus der Einführung der *Newton'schen* Gravitation für die Wissenschaft entstanden ist, liegt keineswegs darin, daß wir die Erscheinungen seitdem etwa besser begreifen, denn *dies* thun wir durchaus nicht; sondern darin, daß wir durch die genaue Kenntniß der Gravitationsgesetze in Stand gesetzt wurden, eine unendliche Anzahl unbegreiflicher Wirkungen auf eine einzige unbegreifliche Ursache zurück zu führen. Diesen Vortheil gewähren die Molecularkräfte noch nicht, denn fast jede besondere Erscheinung bedarf bis jetzt zu ihrer Erklärung durch solche Kräfte, noch einer ganz besonderen Molecularkraft. So viel Unbegreifliches wir daher auch zu erklären glauben, in der That setzen wir nur an Stelle der Anzahl unbegreiflicher Wirkungen eine eben so große

genden nur noch versuchen, die Art derselben etwas näher festzustellen und alsdann zu zeigen, in wie weit die hier gemachten theoretischen Betrachtungen mit der Erfahrung übereinstimmen.

Gemäß Gleichung (17) ist:

$$\frac{nm u^2}{2} = 3pv \left(1 - \frac{0,806}{1 + \sigma}\right),$$

und dieser Gleichung liegt die Voraussetzung zu Grunde, daß die Gasmoleküle durchschnittlich mit der Geschwindigkeit  $u$ , welche also auch der mittleren lebendigen Kraft der Moleküle entspricht, gegen die das Gas einschließen den Wände stoßen. Nehmen wir aber jetzt statt dessen an, die Moleküle stießen mit der durchschnittlichen Geschwindigkeit  $uk$  gegen die Wände, so würden wir erhalten:

$$\frac{nm u^2}{2} = \frac{3pv}{k} \left(1 - \frac{0,806}{1 + \sigma}\right) \quad (19),$$

und da, dem Vorhergehenden gemäß, bei den permanenten Gasen in ihrem Normalzustande:

$$\frac{3pv}{k} \left(1 - \frac{0,806}{1 + \sigma}\right) < 3pv \left(1 - \frac{0,806}{1 + \sigma}\right)$$

ist, so muß:

$$k > 1$$

seyn; die *Bewegungsveränderung, welche die Gasmoleküle in der Nähe der Wand erleiden, besteht mithin in einer*

Anzahl unbegreiflicher Ursachen. Wir vermindern mithin den Umfang des Unbegreiflichen in keiner Weise.

Ohne der Annahme von Molecularkräften zu bedürfen, läßt sich die Beschleunigung der Gasmoleküle in der Nähe der Oberflächen fester oder flüssiger Körper erklären, d. h. auf die einfachen Erscheinungen des Zusammenstoßes zurückführen, wenn man die dynamische Betrachtungsweise der Gase verallgemeinert, also auch auf den Aether ausdehnt. Es würde zu weit führen, wollte ich hier auf die Consequenzen einer solchen Betrachtungsweise näher eingehen. Ich habe sie in meiner Schrift »die Atome und ihre Bewegungen«, ausführlich entwickelt, und verweise, was die Beschleunigung der Gasmoleküle in der Nähe fester oder flüssiger Körper anbetrifft, speciell auf den §. 103 derselben.

*Beschleunigung, wenn sie sich nach der Wand hin bewegen, also auch in einer Verzögerung bei der umgekehrten Bewegungsrichtung.*

Bei Bildung der letzten Gleichung (19) sind nun verschiedene Umstände aufser Acht geblieben, welche zwar in keiner Weise den soeben aus derselben gefolgerten Schlufs alteriren, die aber wohl berücksichtigt werden müssen, wenn die Ergebnisse der Theorie mit denjenigen der Erfahrung verglichen werden sollen. Um diese Umstände kennen und beachten zu lernen, wollen wir zu der Gleichung (12) zurückgreifen, welche das Maafs des Druckes  $p$  angiebt, den ein kugelförmiges, in einer Hohlkugel sich bewegendes Molecül  $m$  in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit ausübt. Es ist also, jener Gleichung gemäß,

$$p = \frac{m u \sin \alpha}{t F}.$$

Hierin bedeuten:  $u \sin \alpha$  die centrale Geschwindigkeitscomponente, womit das Molecül gegen die Wand stößt,  $F$  die innere Fläche der Hohlkugel und  $t$  die Zeit, welche zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen des Molecüles gegen die Wand vergeht. Diese Zeit konnte, so lange noch keine Beschleunigung der Molecülbewegungen in der

Nähe der Wand vorausgesetzt wurde, gleich  $\frac{2 \left( r - \frac{D}{2} \right) \sin \alpha}{u}$

angenommen werden, und gerade diese Annahme war die Ursache, durch welche sich die ganze Entwicklung so einfach gestaltete. Die Beschleunigung macht aber die Verhältnisse außerordentlich complicirt, denn sie bewirkt erstens, daß das Molecül mit einer anderen Geschwindigkeit gegen die Wand stößt, als diejenige, welche seiner mittleren lebendigen Kraft  $\frac{m u^2}{2}$  entspricht; und zweitens, daß die Bewegungsbahn des Molecüles in allen Fällen, mit Ausnahme eines einzigen, nicht mehr geradlinig bleibt, so daß also  $t$  auch nicht mehr in der angeführten Function des Stofswinkels  $\alpha$  dargestellt werden kann. Um nun die

Schwierigkeiten zu vermeiden, welche sich der Betrachtung krummliniger Bewegungsbahnen entgegenstellen, möge hier nur der Ausnahmefall vorausgesetzt werden, für welchen die Bewegungsbahn des Molecüles, trotz der Beschleunigung oder Verzögerung seiner Bewegung, eine gerade Linie bleibt. Dieser Fall tritt dann ein, wenn sich das Molecül auf einem *Durchmesser* der Hohlkugel hin und her bewegt. Sodann wollen wir annehmen, die Geschwindigkeit des Molecüles sey im Mittelpunkte der Hohlkugel stets gleich  $\varphi$  und bei dem Zusammenstofse mit der Wand, also an den beiden Endpunkten der mit einem der Durchmesser zusammenfallenden Bewegungsbahn, stets gleich  $\psi$ . Ferner: die Beschleunigung fände nur statt, so lange der Abstand der Molecüloberfläche von der Wand gleich oder kleiner als  $\varepsilon$  sey, und innerhalb dieses Abstandes wäre dieselbe constant gleich  $c$ . Endlich soll, wie vorhin, die *mittlere* lebendige Kraft des Molecüles gleich  $\frac{m \psi^2}{2}$ , der innere Radius der Hohlkugel gleich  $r$  und der Durchmesser des Molecüles gleich  $D$  angenommen werden.

Mit Hülfe dieser Elemente erhalten wir zunächst, anstatt der Gleichung (12), diese:

$$p = \frac{m \psi}{t F},$$

oder, weil  $F = 4\pi r^2$  ist:

$$p = \frac{m \psi}{4\pi t r^2}.$$

Da nun das innere Volumen der Hohlkugel:

$$v = \frac{4\pi r^3}{3}$$

ist, so folgt:

$$p v = \frac{m \psi r}{3 t} \quad (20)$$

und hierin entspricht  $p v$  demjenigen Werthe, welcher bei gleichbleibender Temperatur eines Gases, also bei gleichbleibender mittlerer lebendiger Kraft seiner Molecüle, dem Mariotte'schen Gesetze gemäß, constant seyn soll, in der Wirklichkeit aber von diesem Gesetze, selbst bei den

permanenten Gasen, etwas, und zwar nach entgegengesetzten Seiten hin, abweicht.

In der obigen Gleichung (20) kann nun  $t$  durch eine Function von  $\varphi$ ,  $\psi$ ,  $\varepsilon$ ,  $r$  und  $D$  ersetzt werden.  $t$  bedeutet die Zeit, welche das Molecül bedarf, um den Weg von einem Punkte der Wand nach dem diametral gegenüberliegenden Punkte zu durchlaufen; also zweimal die Zeit, welche dasselbe bedarf, um sich von dem Mittelpunkte der Hohlkugel bis zum Zusammenstosse mit der Wand zu bewegen. Diefs geschieht, indem das Molecül zunächst den Weg  $r - \frac{D}{2} - \varepsilon$  mit der constanten Geschwindigkeit  $\varphi$ , und sodann noch den Weg  $\varepsilon$  unter dem Einflusse der constanten Beschleunigung  $c$  durchläuft, welche allmählig seine Geschwindigkeit  $\varphi$  bis zu  $\psi$  steigert. Es ist daher:

$$t = 2 \left( \frac{2\varepsilon}{\varphi + \psi} + \frac{r - \frac{D}{2} - \varepsilon}{\varphi} \right),$$

und mit Hülfe dieses Werthes für  $t$  folgt aus Gleichung (20):

$$pv = \frac{m}{6} \left( \frac{\psi \varphi r}{r - \frac{D}{2} - \varepsilon} \frac{\psi - \varphi}{\psi + \varphi} \right) \quad (21).$$

$\psi$  und  $\varphi$  sind Functionen von  $u$ ,  $r$ ,  $D$ ,  $\varepsilon$  und  $c$ , welche sich leicht darstellen lassen. Was zunächst  $\psi$  anbelangt, so ist offenbar:

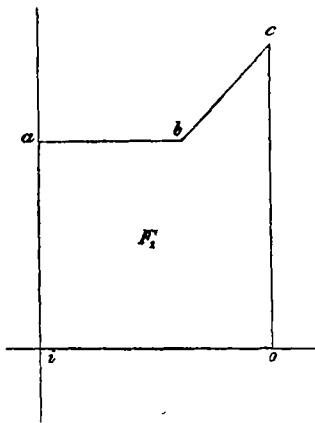
$$\psi^2 = \varphi^2 + 2c\varepsilon. \quad (22).$$

Es handelt sich also nur darum, die Function  $\varphi$  zu finden und diese wird bestimmt durch die gemeinschaftliche Abhängigkeit der beiden Werthe  $\psi$  und  $\varphi$  von der mittleren lebendigen Kraft  $\frac{mu^2}{2}$  des Molecüles.

Bevor jedoch diese Abhängigkeit ausgedrückt werden kann, ist es nothwendig festzusetzen, was unter der mittleren lebendigen Kraft des Molecüles zu verstehen ist, denn diese kann sich in dem vorliegenden Falle sowohl auf die Zeit, wie auch auf den Ort beziehen, und es ist keineswegs gleichgültig, welche von diesen beiden Beziehungen

gewählt wird. Bei einem Gase, das aus  $n$  Molecülen  $m$  besteht, deren gesammte lebendige Kraft in irgend einem gegebenen Augenblicke  $L$  ist, ergiebt sich die mittlere lebendige Kraft jedes einzelnen Molecüles sehr einfach; sie ist gleich  $\frac{L}{n}$ . In dem hier gewählten Beispiele ist aber  $n=1$  und  $L$  schwankt, je nach der Zeit, in welcher wir die Bewegung des Einen Molecüls betrachten, oder je nach dem Orte, an welchem sich dasselbe befindet, zwischen  $\frac{m \cdot v^2}{2}$  und  $\frac{m \cdot w^2}{2}$ . Nehmen wir nun an, wir könnten weder den Werth  $L$  bei dem Gase, noch die Anzahl  $n$  seiner Molecüle  $m$ ; dagegen wäre die lebendige Kraft, welche jedes einzelne dieser Molecüle in einem bestimmten Momente besitzt, in einer Function des Ortes, an welchem sich dasselbe befindet, gegeben, so würden wir, indem wir das Gas als homogen und  $n$  als unendlich groß betrachten, die *mittlere* lebendige Kraft unmittelbar aus dieser Function

Fig. 3.



durch Integration ableiten. Da aber der Ausdruck »mittlere lebendige Kraft« ganz dasselbe bedeuten soll, in dem angenommenen Falle des nur aus einem einzigen Molecüle bestehenden Gases wie bei dem wirklichen, so ist es auch nothwendig bei der Darstellung der mittleren lebendigen Kraft ganz analog zu verfahren. Wir müssen daher, wenn die Linie  $abc$  (Fig. 3) das Gesetz darstellt, nach welchem sich die lebendige Kraft des

Molecüles  $m$  ändert, während dasselbe den Weg  $\bar{io} = r - \frac{D}{2}$  durchläuft, die Fläche  $F_1$  ermitteln, und alsdann die mittlere lebendige Kraft:

$$\frac{m u^2}{2} = \frac{F_1}{r - \frac{D}{2}} \quad (23)$$

setzen. Nun ist bei den hier angenommenen einfachen Verhältnissen:

$$F_1 = \frac{m \varphi^2}{2} \left( r - \frac{D}{2} - \varepsilon \right) + \frac{m}{2} \left( \frac{\eta^2 + \psi^2}{2} \right) \varepsilon,$$

woraus mit Hülfe der Gleichung (22):

$$F_1 = \frac{m}{2} \left[ \left( r - \frac{D}{2} \right) \varphi^2 + c \varepsilon^2 \right],$$

und sodann durch Substitution dieses Werthes in die Gleichung (23):

$$\varphi = \sqrt{u^2 - \frac{c \varepsilon^2}{r - \frac{D}{2}}} \quad (24)$$

folgt. Durch Einsetzen dieses Werthes in die Gleichung (22) ergibt sich sodann ebenfalls:

$$\psi = \sqrt{u^2 + 2 c \varepsilon - \frac{c \varepsilon^2}{r - \frac{D}{2}}} \quad (25).$$

Wir wollen jetzt, nachdem wir  $\varphi$  und  $\psi$  als bestimmte Functionen von  $u$ ,  $c$ ,  $\varepsilon$ ,  $r$  und  $D$  kennen gelernt haben, zu der Gleichung (21), wonach:

$$p v = \frac{m}{6} \left( \frac{\psi \varphi r}{r - \frac{D}{2} - \varepsilon \frac{\psi - \varphi}{\psi + \varphi}} \right)$$

ist, zurückkehren. Angenommen in dieser Gleichung würde  $r$ , also auch  $v$  gröfser, so kann  $p v$  entweder *unverändert* bleiben, das Verhalten des hier angenommenen, nur aus Einem Molecüle bestehenden Gases daher dem Mariotte'schen Gesetze vollkommen entsprechen; oder  $p v$  kann *kleiner* werden, mithin eine Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze stattfinden, wie sie bei dem Wasserstoffgase vorkommt; oder endlich  $p v$  kann *gröfser* werden und daher diejenige Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze eintreten, welche die übrigen Gase zeigen. Welcher dieser drei möglichen Fälle nun stattfinden wird, hängt offenbar



nur davon ab, ob der Differentialquotient  $\frac{d(pv)}{dr}$ , bei positivem  $dr$ , Null, negativ oder positiv ist. Mit Beachtung der durch die Gleichungen (24) und (25) dargestellten Werthe von  $q$  und  $\psi$  ergibt sich aus der Gleichung für  $p v$ :

$$\frac{d(pv)}{dr} = \frac{m \eta r c \epsilon^2 \left( 1 - \left( \frac{q^2 \left( r - \frac{D}{2} \right)}{r} \left( \frac{D}{2 r \epsilon^2} + \frac{2}{(\psi + q)^2} \right) + \frac{c \epsilon \left( r - \frac{D}{2} + \epsilon \right)}{q^2 \left( r - \frac{D}{2} \right)} \right) \right)}{6 \eta \left( r - \frac{D}{2} - \epsilon \frac{\psi - q}{\psi + q} \right)^2 \left( r - \frac{D}{2} \right)} \quad (26)$$

Werden hierin, wie es bei Annahme eines ideellen Gases, welches den von Clausius aufgestellten Verhältnissen entsprechen soll, geschehen muß,  $D$ ,  $c$  und  $\epsilon$  gleich Null angenommen, so ist auch der Differentialquotient gleich Null, und das Gas entspricht daher dem Mariotte'schen Gesetze vollkommen. Wird, außer für  $u$ ,  $r$  und  $m$ , nur noch für  $D$  ein endlicher Werth gesetzt, also wohl auf die Ausdehnung des Molecüles aber nicht auf die Beschleunigung seiner Bewegung Rücksicht genommen, so ergibt sich aus (26):

$$\frac{d(pv)}{dr} = - \frac{m u^2 D}{12 \left( r - \frac{D}{2} \right)^2}.$$

Es würde folglich nur diejenige Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze möglich seyn, welche das Wasserstoffgas zeigt. Wird dagegen die Beschleunigung mitbeachtet, werden also auch für  $c$  und  $\epsilon$  endliche Werthe angenommen, so kann  $\frac{d(pv)}{dr}$  bei positivem  $dr$  sowohl positiv wie negativ seyn, wie es der Erfahrung entspricht. Aus der Gleichung (26) ist leicht ersichtlich, daß das letztere um so eher der Fall seyn wird, je kleiner  $\epsilon$  und  $c \epsilon$  und je größer dabei  $q^2$ , also auch je größer die der mittleren lebendigen Kraft entsprechende Geschwindigkeit  $u$  des Molecüles ist. Hier sehen wir, wie die Anschauungen, welche der dynamischen Theorie der Gase zu Grunde liegen, durch die Erfahrung in einer sehr beachtungswerthen Weise bestätigt werden, denn die

Erfahrung zeigt, daß die dem negativen Werthe des Differentialquotienten entsprechende Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze gerade bei dem Wasserstoffgase vorkommt, dessen Molecüle sich jedenfalls mit einer viel größeren Geschwindigkeit bewegen, als diejenigen der übrigen Gase.

Eine weitere Bestätigung ergibt sich, wenn wir zunächst voraussetzen, der Werth (26) des Differentialquotienten wäre positiv, und uns alsdann vorstellen, daß  $\varphi$  und  $\psi$  in der Zunahme begriffen seyen, ein Fall, welcher der Erwärmung des Gases bei constantem Volumen entspricht. Unter diesen Umständen nähert sich der Werth des Differentialquotienten  $\frac{d(pv)}{dr}$ , bei bestimmten Werthen von  $c\varepsilon$ ,  $\varepsilon$  und  $D$ , allmählich der Null und wird alsdann negativ; wir sehen mithin wie sich ein Gas, welches in der Weise der atmosphärischen Luft, des Sauerstoffs, Stickstoffs oder der Kohlensäure von dem Mariotte'schen Gesetze abweicht, durch Erwärmung dem ideellen Zustande, in welchem die Abweichung gleich Null ist, nähert, und wie dessen Verhalten alsdann, bei weiterer Temperaturerhöhung, demjenigen des Wasserstoffgases, welches die entgegengesetzte Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze zeigt, gleich wird. Ein Vorgang, der, den Versuchen Regnault's zu Folge, der Erfahrung vollständig entspricht.

Zum Schlusse möge nun noch durch ein Zahlenbeispiel die Uebereinstimmung gezeigt werden, welche zwischen dem aus den Gleichungen (21), (24) und (25) theoretisch abgeleiteten Verhalten des hier angenommenen, nur aus Einem Molecüle bestehenden Gases und dem Verhalten der wirklichen Gase besteht. Ich wähle für  $m$  zwei Werthe und beachte bei der Wahl der übrigen Werthe, daß die Durchmesser der Molecüle sich verhalten wie die Cubikwurzeln aus den Massen, und daß die mittleren lebendigen Kräfte, bei Annahme gleicher Temperatur, gleich groß seyn müssen. Es entspricht alsdann:

	$m$	Angenommene Werthe in Meter für					Nach den Gleichungen (21) (24) und (25) be- rechnete Werthe $p v$
		$u^2$	$c_F$	$D$	$\epsilon$	$r$	
Dem Wasserstoffgase bei der absoluten Temperatur $T$	1	4000000	1000000	$\frac{1}{10^{12}}$	$\frac{3}{10^{12}}$	$\frac{60}{10^{12}}$	818714
						$\frac{30}{10^{12}}$	821288
bei der absoluten Temperatur $T$	8	500000	125000	$\frac{2}{10^{12}}$	$\frac{12}{10^{12}}$	$\frac{60}{10^{12}}$	812385
						$\frac{30}{10^{12}}$	809422
bei der absoluten Temperatur $2T$	8	1000000	125000	$\frac{2}{10^{12}}$	$\frac{12}{10^{12}}$	$\frac{60}{10^{12}}$	1498880
						$\frac{30}{10^{12}}$	1507250

den übrigen Gasen