

schen Deckschraubungen oder -drehungen ausführt, so ist ersichtlich, dass solche Krystallelemente, welche verschiedenen Theilgittern zugehören, gegeneinander gedrehte Lage haben müssen.]

Jede Netzebene eines zweiten oder dritten Theilgitters ist also parallel zu einer Netzebene des zuerst betrachteten; und weil als Krystallflächen nur Netzebenen der Theilgitter auftreten können, so sind durch die Netzebenen des einen Theilgitters alle überhaupt möglichen Stellungen von Krystallflächen gegeben, und folglich auch durch die Punktreihen des einen Theilgitters alle überhaupt möglichen Kantenrichtungen des Krystalls. Für alle diese Netzebenen und Punktreihen des einen Theilgitters ist aber das Rationalitätsgesetz als gültig erwiesen. Folglich gilt es nun ganz allgemein; es zeigt sich als eine nothwendige Folge aus der allgemeinen Theorie der Krystallstruktur, wenn dieselbe mit der in der vorliegenden Abhandlung eingeführten Hypothese über die Natur der Krystallflächen verknüpft wird.

Aus der mitgetheilten Ableitung des Rationalitätsgesetzes geht besonders deutlich hervor, dass die neue Theorie der Krystallstruktur nur eine Erweiterung und Verallgemeinerung der Bravais'schen Theorie ist, derzufolge alle Krystalle nur einfache Raumgitterstruktur haben sollten. Die Ableitung des Rationalitätsgesetzes aus der neuen Theorie fusst vollständig auf der Ableitung desselben aus der Bravais'schen.

Karlsruhe, April 1882.

**IX. Ueber die molecular-kinetischen Gesetze der Verdampfungswärme und der specifischen Wärme der Körper in verschiedenen Aggregatformen;
von Dr. Arwed Walter.**

(Vorgetragen auf der 54. Vers. Deutsch. Naturf. am 19. Sept 1881.)

Herrn van der Waals gebührt das hohe Verdienst, zur Continuitätstheorie der Aggregatformen den Grund gelegt zu haben. Die von ihm selbst bemerkten und nicht

bemerkten schwer wiegenden Mängel dieser seiner Theorie durch Aufstellung von neuen strenger bestätigten Grundgesetzen zu heben: dies wird man als die im Nachfolgenden vom Verfasser gelöste Aufgabe erkennen können.

Die Unvollkommenheiten, von denen die in der berühmten Schrift¹⁾ des Herrn van der Waals heute vorliegenden theoretischen Formulierungen auf keine Weise befreit werden können, bestehen hauptsächlich darin, dass es dem holländischen Gelehrten schlechterdings unmöglich sein dürfte, von der Verdampfungswärme der Flüssigkeiten und von der Verschiedenheit, welche die Wärmecapacität eines und desselben Körpers je nach seiner Aggregatform aufweist, eine solche Rechenschaft zu geben, dass die That-sachen in einfachster Weise sich erklären liessen.

In einem vor drei Jahren veröffentlichten Aufsatz²⁾ habe ich unmittelbar nach meiner ersten Kenntnissnahme von der holländischen Dissertation³⁾ die Gesetze der Veränderlichkeit der spec. Wärme aus dem van der Waals'schen Grundgesetze herzuleiten versucht; die Unmöglichkeit, das eben angedeutete Problem auf der Grundlage der ursprünglichen van der Waals'schen Conceptionen auch nur annähernd zu lösen, ist der am schwersten wiegende Einwand gewesen, der sich gegen die Richtigkeit des van der Waals'schen Grundgesetzes mir seither ergeben hat.

Art. I. Grundgesetz des Druckes.

Ich stelle den Satz auf:

Die Verallgemeinerung des idealen Gasgesetzes oder die für Gase, Dämpfe, Flüssigkeiten gültige Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur ist gegeben durch:

1) Die Continuität des gasförm. u. flüss. Zustandes. Von Prof. Dr. van der Waals; übersetzt von Dr. F. Roth. Leipzig 1881.

2) Ueber das Gesetz von van der Waals. Progr. d. k. Lyc. in Colmar i. E. 1878. Nr. 410.

3) Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistof toestand. Leiden. Sijthoff 1873.

$$(1) \quad (p + f) v e^{-\frac{\beta}{v}} = \frac{2}{3} T,$$

$$(1_a) \quad \text{wo:} \quad T = k \cdot t \quad k = \frac{2}{3} h$$

$$(1_b) \quad \text{und:} \quad f = \frac{\partial \Pi}{\partial v}.$$

Hierin bedeutet Π die potentielle innere Energie des Körpers im Zustande eines Gases (oberhalb seiner kritischen Temperatur), eines verdünnten oder gesättigten Dampfes (unterhalb seiner kritischen Temperatur) oder einer Flüssigkeit unter beliebigen Druckverhältnissen. T ist die mittlere kinetische Energie der Translation der Körpermolecüle, t die absolute Temperatur, welche für das Experiment zum Maasse der Bewegungsenergie T mittelst eines constanten Coëfficienten k dient. Die Constante des idealen Gasesetzes, welches aus (1) durch die Annahmen $f = 0, \beta = 0$ sich ergibt, ist mit h bezeichnet.

Durch β ist eine Temperaturfunction bezeichnet, deren Einführung durch folgendes zum theoretischen Beweise unseres Gesetzes (1) dienendes Raisonement begründet werden soll.

Bei allen Betrachtungen über die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstösse der Molecüle hat man bisher nur solchen Verhältnissen Rechnung getragen, welche sich auf die zu bestimmter Zeit vorhandene Anordnung der Molecüle eines Gases und die Verschiedenheit der Bewegungsrichtungen und der absoluten Geschwindigkeiten fortschreitender Bewegung beziehen. Stillschweigend hat man in der Gastheorie die Annahme gemacht, dass dasjenige zu gegebener Zeit an gegebenem Orte befindliche Molecül, auf welches eine nach den soeben in Erinnerung gebrachten Wahrscheinlichkeitsgesetzen bestimmbare Anzahl anderer Molecüle zum „Stosse“ losgeht, sich auch gerade in der Verfassung als Massensystem befinde, dass jene Bewegungsänderungen eintreten müssen, die wir in dem Terminus „Stoss“ zusammenfassen.

Diese versteckte und, wie ich meine, in der Natur der Sache keineswegs begründete Annahme wollen wir aufgeben

und Williamson's tief sinnige Idee¹⁾ in analytische Form zu setzen suchen.

Vorbedingung dafür, dass ein Stoss eintrete, ist die Eigenschaft der „Undurchdringlichkeit“, die wir einem Molecül in einem bestimmten sofort zu definirendem Sinne belegen; von dieser Eigenschaft aber müssen wir voraussetzen, dass wir sie auf irgend eine Weise mittelst einer Zahl und einer Raumgrösse messen können, ehe wir an ihre Definition gehen. Wir sagen: Ein Molecül von der Masse m würde die Undurchdringlichkeit von der festen Grösse b besitzen, wenn es unter allen Umständen, wo, wann, wie auch das Zusammentreffen mit anderen Molecülen erfolgen könne, den (einfach zusammenhängenden) Raum b für diese Molecüle absperrt, sodass kein Bestandtheil derselben für eine beliebig kleine Zeitdauer in ihn eindringen kann, wie gross auch die Geschwindigkeit von m und die Geschwindigkeiten seiner Bestandtheile beschaffen seien. Mit Rücksicht auf die soeben angedeuteten Möglichkeiten von Einzelereignissen, deren Zusammentreffen jederzeit in derselben Weise als wirklich voraussetzen wir kein Recht besitzen, müssen wir unsere Definition durch eine Wahrscheinlichkeitsbetrachtung verallgemeinern und auf die Mittelwerthe ausdehnen, die für endliche Zeitstrecken und wägbare Massen gelten. Wir sagen deshalb: Es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit β dafür, dass das eine Molecül, dessen augenblicklicher Massenmittelpunkt sich während eines Zeitelementes mit der Geschwindigkeit c bewegt, sich gerade in einem solchen Zustande der Anordnung seiner Bestandtheile befindet, dass die herankommenden Molecüle diejenigen Bewegungsänderungen erfahren, die wir uns, nach Analogie der Vorgänge an wahrnehmbaren Massen, durch einen „Stoss“ verursacht denken. Dieser einem gerade vorhandenen Molecül für die Dauer eines Zeitelementes zugehörige Wahr-

1) Vgl. Clausius, Abhandl. 2. 1867. p. 214—216: Mech. Wärmeth. 2. 1879. p. 167—168. Kekulé (Lehrb. der organ. Chem. 1. p. 402 bis 407) erklärt (1861) Williamson's Theorie der Aetherbildung für „einen der Grundpfeiler der jetzigen theoretischen Ansichten“ in der Chemie. p. 408.

scheinlichkeitsbruch β muss als ein Ausdruck gedacht werden, der demjenigen Raumtheile proportional ist, innerhalb dessen sich zu gegebener Zeit die Massen bewegen, die als Bestandtheile dieses Molecüls angesprochen werden; er muss zugleich als Function der Translationsgeschwindigkeit c gedacht werden, die dem Mittelpunkte des molecularen Massensystemes zukommt.

In dieser Auffassung von der Undurchdringlichkeit eines Molecüls werden wir weiter sagen müssen: Es besteht die Wahrscheinlichkeit $(1 - \beta)$ dafür, dass die herankommenden Molecüle das eine gerade betrachtete Molecül m „durchdringen“, wobei dieser Ausdruck, mit Gewissheit gesetzt, wie wir unsere affirmativen Behauptungen aufzustellen pflegen, den Sinn haben soll, dass die augenblickliche Beschaffenheit gerade dieses Molecüls m die herankommenden nicht hindert, ihre Bewegungen bis zu anderen Molecülen oder bis zu den Wänden des einschliessenden Gefässes fortzusetzen.

Die Wahrscheinlichkeitsbrüche $1 - \beta_1, 1 - \beta_2, \dots, 1 - \beta_n$, die wir in derselben Weise für alle einzelnen Molecüle m_1, m_2, \dots, m_n einer Schaar von n Molecülen in der Raumeinheit zuerst für einen bestimmten Zeitpunkt gebildet und dann durch ihre zeitlichen Mittelwerthe ersetzt denken wollen, sind alle von einander unabhängig, wenn wir von der Voraussetzung¹⁾ ausgehen, dass keine beschleunigenden Kräfte in dem Aggregate der Molecüle wirken, mögen diese als Gas oder Flüssigkeit angeordnet sein. Man wird zugeben, dass, wenn wir die Ausübung eines messbaren Druckes als der Summe der in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit der Gefässwände ausgeübten Stossmomente als ein zusammengesetztes Ereigniss betrachten, für welches die Wahrschein-

1) Diese Voraussetzung, dass also, in anderen Worten, die Geschwindigkeiten der Molecüle eines Gases, Dampfes oder einer Flüssigkeit keinem durch ein System von Differentialgleichungen vorgeschriebenen Gesetze über die von Zeitpunkt zu Zeitpunkt und von Raumpunkt zu Raumpunkt erfolgende Fortsetzung ihrer Werthereihen unterworfen sind, wird im Princip gemacht für alle unsere thermodynamischen Untersuchungen, welche Gleichgewichtszustände betreffen.

lichkeit seines Zustandekommens auszuwerthen ist, dieses Ereigniss nach den hier geäusserten Vorstellungen nicht auf mehrere verschiedene Arten eintreffen kann, sondern sich aus einer grossen Anzahl von theils auf einander folgenden, theils neben einander bestehenden Einzelereignissen auf eine und nur eine Weise zusammensetzt, dass wir die Wahrscheinlichkeit des Gesamttereignisses, d. i. die Pressung der Einheit der Gefässwand bei Berücksichtigung der Undurchdringlichkeit der Molecüle, durch das Produkt der einfachen Wahrscheinlichkeiten dieser Einzelereignisse zu bestimmen haben.

Dabei werden wir diese einfachen Wahrscheinlichkeiten $1 - \beta_1, 1 - \beta_2, \dots, 1 - \beta_n$ uns als Verhältnisse zu denken haben, indem wir alle Fälle, die dem Fortbestehen eines gerade vorhandenen Molecüls nicht günstig sind, mit der Anzahl aller Fälle zu vergleichen haben, in denen ein Molecül als geschlossenes Massensystem bestehen und nicht bestehen kann.

Wir kommen also zu dem Schlusse:

Das Product:

$$(1 - \beta_1)(1 - \beta_2) \dots (1 - \beta_n)$$

wird die Wahrscheinlichkeit ermessen, die dafür besteht, dass die Bewegungsvorgänge in einer in der Raumeinheit eingeschlossenen Schaar von n zusammengesetzten Molecülen sich so gestalten, als ob alle Molecüle sich gegenseitig durchdringen möchten, d. i. als ob die Wände des Gefässes allein getroffen würden und einen messbaren Druck erleiden müssten.

Alle Möglichkeiten der Auflösung eines Molecüls, der Neubildung eines solchen, des gegenseitigen Durcheinanderhindurchgehens, des zeitweiligen Nebeneinanderbestehens oder Zusammenfallens, des Austausches der Bestandtheile sind in dieser Conception einbegriffen, wenn wir in dem vorstehenden Producte die Anzahl der Factoren und zugleich die einzelnen Beträge derselben abgeändert denken.

Man darf, wenn die Anzahl n der in der Raumeinheit vorhandenen Molecüle einige Millionen übersteigt, das vor-

stehende Product unbedenklich als $e^{-\beta}$ betrachten, wo e die Basis der natürlichen Logarithmen und β die von der Temperatur allein abhängige Summe der mittleren Werthe der oben in ihrer Vereinzelung gedachten Grössen $\beta_1, \beta_2 \dots$ vorstellt, vorausgesetzt, dass unter einander gleichartige Molecüle vorhanden sind. Denkt man sich aber die Masseneinheit (1 g), gegliedert in Molecüle, im Raume v gegeben, so werden wir hiervon den Antheil

$$v' = v \cdot e^{-\frac{\beta}{v}}$$

zu fingiren haben, wenn wir die weitere Betrachtung in der Hypothese durchführen wollen, dass die für die Masseneinheit durch die Grösse β gemessene Undurchdringlichkeit der Molecüle nicht in der Weise zur Geltung kommt, dass der Bewegungsraum v durch die „Ausgedehntheit“ der Molecüle, wie man zu sagen pflegt, beschränkt ist. Durch dieselbe Schlussweise, wie sie D. Bernoulli, Joule, Clausius, O. E. Meyer in verschiedenen Graden der Allgemeinheit entwickelt haben, gelangt man nun leicht zu dem Schlusse¹⁾,

1) Ich hoffe, dass es mir gelungen ist, nur solche Vorstellungen in die mathematische Betrachtung einzuführen, von deren Ursprung und Berechtigung entweder hier ausdrücklich Rechenschaft gegeben ist, oder von denen der Leser sich selbst aus der Mechanik und aus der Gastheorie die Rechenschaft entwickeln kann; ich meine zugleich, dass die gemachten Auseinandersetzungen die richtige Gestaltung der Hypothese sind, durch welche ihr erster Urheber, der berühmte englische Chemiker, sich nach meiner Ansicht ein grosses Verdienst um die Anbahnung einer genaueren Erkenntniss vom Wesen der chemischen und physikalischen Erscheinungen erworben hat. Wir wollen, im Gefühle der Nothwendigkeit der Einführung einer neuen Hypothese über die moleculare Constitution der Materie, uns bemühen, einen Mittelweg zwischen Dalton's starrer Atomistik und W. Thomson's Wirbelhypothese (bezüglich der Atome) einzuschlagen und sofort versuchen, unsere möglichst concret gehaltenen Vorstellungen in Gleichungen auszuprägen, welche die Prüfung ihres Berechtigungsgrades mittelst der Erfahrung zulassen. Auf diesem Wege wollen wir weiter versuchen, aus den erfahrungsmässig festgestellten Erscheinungen Rückschlüsse zu machen auf die Gesetze der Gliederung der Theile dessen, was wir „Materie“ nennen, und von dem wir nichts wissen, als dass es im Raume unabhängig von der Zeit vorhanden, messbar, unzerstörbar und Träger einer letzten Realität, der Bewegungsenergie, ist.

dass der äussere messbare Druck p' , den die im Besitze der translatorischen Bewegungsenergie T befindliche Masseneinheit auf die Einheit der Bewegungsfläche ihres Bewegungsraumes v ausübt, durch den Ausdruck

$$(5) \quad p' = \frac{2}{3} \frac{T}{v} = \frac{2}{3} \frac{T}{v} e^{\frac{\beta}{v}}$$

dargestellt sein müsste, wenn, um den üblichen Ausdruck zu gebrauchen, keine „Cohäsion“ unter den Molekeln vorhanden wäre.

Ist aber eine im Sinne des äusseren Druckes p an der Begrenzungsfläche wirkende, aus anderer Quelle entspringende Druckkraft vorhanden, welche, in denselben Einheiten wie p gemessen, die Grösse f besitzt, so würde man offenbar die unter (1) angegebene Gleichung haben müssen.

Indem ich an dieser Stelle jede eingehende Erörterung über den Ursprung und den mathematischen Ausdruck der eben unter der Benennung f eingeführten Druckkraft, für welche die Ausdrücke „Cohäsionsdruck“ oder „innerer Druck“ in Gebrauch gekommen sind, so lange abweise, bis von der durch diese Kraft geleisteten Arbeit und ihrem mathematischen Ausdruck die Rede sein wird, betrachte ich wenigstens die eine Frage als erledigt, wie die Ausgedehtheit oder die Undurchdringlichkeit der Moleküle bei dem Entwurfe eines allgemein gültigen Compressionsgesetzes in zutreffender Weise zu berücksichtigen sein möchte, als es von Hrn. van der Waals nach meiner Ansicht geschehen ist.

Nehmen wir die Formel

$$(2_a) \quad \left(p + \frac{0,00874}{v^2} \right) v \cdot e^{-\frac{\beta}{v}} = 1,00646 (1 + 0,00371 \cdot \beta)$$

für Kohlensäure an und suchen aus den älteren Angaben von Andrews²⁾ in genau derselben Weise unsere Grösse β zu bestimmen, wie es von Hrn. van der Waals p. 81 der deutschen oder pag. 77 der holländischen Schrift für seine Grösse b versucht ist, so erhalten wir für dieselbe Zahlenwerthe, welche durch ihre unleugbar vorhandene Ueber-

1) Andrews, Phil. Trans. for 1869. p. 575. Pogg. Ann. Ergbd. 5.

einstimmung die vorstehende Formel in dem fraglichen Punkte bestätigen.

Tabelle I. Werthe von β bei CO_2 nach (2_a) berechnet¹⁾

$\vartheta = 13,1^\circ$	$21,5^\circ$	$32,5^\circ$	$35,5^\circ$
Dampf	Dampf	Gas	Gas
0,002 655	0,002 612	0,002 788	0,002 958
2 579	—	3 058	2 784
2 642	—	3 104	3 068
—	—	3 113	2 851
Gem. v. Flüss. u. Dampf	desgl.	3 157	2 817
—	—	3 167	3 027
Flüssigkeit	desgl.	3 120	3 091
0,003 012	0,003 123	0,003 096	3 165
2 986	3 011	—	3 132
2 987	0,002 988	—	3 129
2 962	—	—	3 041
0,002 950	—	—	0,003 027
Grenzen der Werthe von b nach v. d. Waals			
0,00242	0,00241	0,00251	0,00250
1565	1719	190	1798

Rechnungen, die ich mit den neueren Angaben von Andrews, ferner mit den Versuchsergebnissen von Janssen, Amagat, Ansdell und F. Roth²⁾ bezüglich der Körper CO_2 , NH_3 , N_2O , CH_4 und C_2H_4 angestellt habe, ergaben mir gleich günstige Resultate³⁾, die gelegentlich mitgetheilt

1) Wenn Hr. van der Waals die numerischen Werthe, welche er auf Grund der Andrews'schen Versuche nach seiner Grundformel als Werthe von $v - b$ betrachten musste, jetzt dem Ausdrucke $v \cdot e^{-\beta \cdot v}$ zuweisen wollte, so würde er genau die von mir gegebenen Werthe von β finden und damit über die Schwierigkeit hinweggehoben sein, die für die Weiterführung seiner Theorie aus dem Umstande erwächst, dass seine Grundformel, auf flüssige Kohlensäure (und andere Flüssigkeiten) angewendet, schlechterdings verwerfliche Resultate liefert.

2) Die auf unseren Gegenstand bezügliche Litteratur ist am vollständigsten von Hrn. F. Roth zusammengestellt worden. Wied. Ann. 11. p. 1. 1880.

3) Der Umstand, welcher am meisten zu Gunsten einer Formel wie (2a) spricht, ist der, dass die nach ihr berechneten Werthe von β unterschieden keine Zunahme mit wachsender Temperatur verrathen, weder bei Kohlensäure noch bei den übrigen untersuchten Gasen, resp. Dämpfen. Hr. Roth u. A. kommen bei ihren nach der Waals'schen Formel geführten Rechnungen stets auf diesen grossen Uebelstand hinaus.

werden können. Das Resultat derartiger Prüfungen scheint mir dahin ausgesprochen werden zu können, dass die Correction f des äusseren Druckes in der That bei Gasen sehr nahezu dem Quadrate des spec. Volumens umgekehrt proportional, ausserdem aber auch von der Temperatur abhängig zu denken ist.

Ein auffälliger Umstand hat sich bei der Berechnung der Grösse β herausgestellt; ihr Werth übertrifft den des spec. Volumens der Flüssigkeit. Die hieraus für die Vorstellung scheinbar entspringende Schwierigkeit wird sofort gehoben durch die Ueberlegung, dass die in β zusammengefassten, auf die einzelnen Molecüle bezüglichen Summanden den Clausius'schen Wirkungssphären genau entsprechen, welche das achtfache der sog. Molecularsphären betragen. Indessen ist die geringe und unsichere Kenntniss, welche wir über die Gestalt und die wirklichen Dimensionen der Molecüle besitzen, wohl geeignet, Anhaltspunkte zu gewähren für die Einbildung, aber nicht ausreichend zur Begründung bestimmterer Behauptungen.

Art. II. Die Bedingungsgleichungen des C. de la Tour'schen Zustandes.

Mit Scharfsinn und Originalität hat Hr. v. d. Waals auf p. 87—97 die Umstände theoretisch untersucht, die sich an den sog. kritischen Zustand der Flüssigkeiten knüpfen. Wenn jedoch für Gase, Dämpfe, Flüssigkeiten die allgemeingültige Beziehung zwischen Volumen, Druck und Temperatur nicht gerade durch eine algebraische Gleichung, und zwar des dritten Grades ausgedrückt ist, so bleibt das theoretische Verfahren des Hrn. v. d. Waals unanwendbar oder liefert nicht diejenige Anzahl von Bestimmungsgleichungen, die aus physikalischen Gründen nothwendig und hinreichend ist. Meines Erachtens muss man, um die Bedingungsgleichungen des kritischen Zustandes aufstellen zu können, erst den Hilfssatz:

Die allgemein gültige Gleichung zwischen p , v , t ist immer auflösbar nach p , oder: Der Druck ist stets eine explicite Function des Volumens und der Temperatur,

ausreichend begründen. Angenommen, dass die Vorstellungen, die wir über die Entstehung der Spannkraft eines Gases oder Dampfes oder die Reaktionskraft einer comprimierten Flüssigkeit aus den Bewegungen der materiellen Theile hegen, das Wesen des Vorganges richtig ausdrücken, werden wir immer, wie auch die Bewegungen und die Zusammensetzung der Molecüle durch Zeit und Ort wechseln mögen, irgend einen aus Massen, Geschwindigkeiten und Raumgrößen construirten Ausdruck als den „Druck“ des Gases so zu definiren haben, dass das Object der Definition in derselben nicht vorkommt. Hiermit ist der obige Satz bewiesen. Darauf gestützt, sieht man nach geringer Ueberlegung, mit Rücksicht auf den erfahrungsmässig festgestellten Verlauf der Isothermen, die Richtigkeit des Satzes ein:

Die Bedingungsgleichungen des kritischen Zustandes sind in der Weise aufzustellen, dass man die nach dem Volumen vom Druck genommenen partiellen Derivirten erster und zweiter Ordnung mit 0 vergleicht und diese beiden Bedingungen mit der Definitionsgleichung des Druckes verbindet.

Wenden wir dieses Erkenntniss auf die Grundformel:

$$(3) \quad p = ht \frac{e^{\frac{\beta}{v}}}{v} - \frac{A}{v^2}$$

an, in welcher wir, dem Drange der Umstände zufolge, unter A eine vom Volumen unabhängige Grösse, die aber noch von der Temperatur abhängen kann, verstehen wollen, so ergibt sich aus den Werthen:

$$(4_a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial p}{\partial v} = -ht \frac{e^{\frac{\beta}{v}}}{v^2} \left(1 + \frac{\beta}{v}\right) + 2 \frac{A}{v^3}, \\ \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = ht \frac{e^{\frac{\beta}{v}}}{v^3} \left(2 + 4 \frac{\beta}{v} + \frac{\beta^2}{v^2}\right) - 6 \frac{A}{v^4}, \end{array} \right.$$

dass man für den kritischen Zustand haben würde:

$$(4_b) \quad 2A = ht \cdot v \cdot e^{\nu} (1 + \nu), \quad 6A = ht \cdot v \cdot e^{\nu} (2 + 4\nu + \nu^2), \quad \nu = \frac{\beta}{v}.$$

Also: $v^2 + 4v + 2 = 3(1 + v)$ oder: 1)

$$(5) \quad v^2 + v = 1 \text{ und } v^* = \frac{\sqrt{5}-1}{2}.$$

Indem wir die auf den kritischen Punkt bezüglichen Werthe durch einen Asterisk (*) auszeichnen, finden wir aus (4_b) weiter:

$$(6) \quad A^* = \frac{1}{2} h t^* \cdot v^* \cdot e^{v^*} (1 + v^*) \quad \text{und aus (3)}$$

$$(7) \quad p^* v^* = \frac{e^{v^*}(1-v^*)}{2} \cdot h t^* = 0,354337 \cdot h t^*.$$

Hr. v. d. Waals findet p. 95 (p. 87) das Resultat:

$$p^* v^* = \frac{1}{3} h t^* = 0,375 \cdot h t^*.$$

Die Gl. (7) bestimmt das Verhältniss, in welchem die nach dem idealen Gasgesetze berechnete Dichte eines Stoffes im kritischen Punkte zu der wirklichen Dichte stehen soll.²⁾

Da es von Vortheil ist, die Constante A^* nicht durch die sehr schwer beobachtbare Grösse v^* , sondern durch die leichter zu ermittelnde Grösse p^* auszudrücken, zieht man aus (6) und (7) den Werth:

$$(8_a) \quad A^* = \frac{1}{2} e^{v^*} (1 + v^*) \cdot e^{v^*} (1 - v^*) \frac{h^2 t^{*2}}{p^*},$$

wonach diese Constante für alle diejenigen Körper berechnet werden kann, deren kritischer Druck und deren kritische Temperatur mit einiger Sicherheit gemessen ist. Theoretisch interessanter ist jedoch der Werth:

$$(8_b) \quad A^* = \frac{1 + v^*}{1 - v^*} p^* v^{*2};$$

1) Erinnert man sich der bekannten höchst einfachen Ausdrücke, welche Clausius und Maxwell für die mittlere Weglänge der Gasmoleküle gefunden haben, so ist, wenn man unsere Grösse β , wie die analoge Grösse b des Waals'schen Gesetzes als ein Vielfaches der Molecularsphäre betrachten darf, das Verhältniss v ein Vielfaches des Verhältnisses des Moleculardurchmessers zur mittleren Weglänge. Alsdann lässt sich die Bedingung (5) in einer Weise interpretiren, die auf die unter dem Namen des „goldenen Schnittes“ bekannte Streckentheilung zurückgeht.

2) Es lässt sich aus den Angaben von C. de la Tour über die Dichtigkeit des Aethers und des Schwefelkohlenstoffes im kritischen Punkte nicht mit Sicherheit entscheiden, ob unser Verhältnisswerth 0,354 .. den Vorzug vor dem Waals'schen Werthe 0,375 verdient.

denn er gestattet, wenn wir in der Grundformel (3) die Grösse A überhaupt als Constante betrachten dürfen, dieselbe umzusetzen in:

$$\frac{p}{p^*} = \frac{2}{1-\nu^*} \frac{t}{t^*} \frac{v^*}{v} e^{\nu-\nu^*} - \frac{1+\nu^*}{1-\nu^*} \left(\frac{v^*}{v}\right)^2.$$

Messen wir die Veränderlichen p , t , v durch die kritischen constanten Werthe, indem wir setzen:

$$(9) \quad \frac{p}{p^*} = \pi, \quad \frac{t}{t^*} = \tau, \quad \frac{v}{v^*} = \nu,$$

so ergibt sich zwischen diesen Grössen die Beziehung:

$$(10) \quad \pi = \frac{2e^{\nu-\nu^*}}{1-\nu^*} \cdot \frac{\tau}{\nu} - \frac{1+\nu^*}{1-\nu^*} \left(\frac{1}{\nu}\right)^2,$$

worin $\nu = \beta:v$ gesetzt ist, und ν^* die in (5) bestimmte irrationale Zahl bedeutet. Diese Gleichung würde, wenn man sie, ungeachtet der zu ihrer Herleitung benutzten Annahmen, für allgemein gültig halten wollte, ein physikalisches Gesetz von ausserordentlicher Wichtigkeit aussprechen, nämlich:

Für alle Körper existirt dieselbe Beziehung zwischen den durch ihre kritischen Werthe gemessenen Werthen von Druck, Temperatur, Volumen und dem Verhältniss des Moleculardurchmessers zur mittleren Weglänge. Hr. v. d. Waals gebührt das Verdienst, einen einfacheren Satz zuerst ausgesprochen zu haben, in welchem auf das zuletzt genannte Verhältniss keine Rücksicht genommen ist. Derselbe ist enthalten in der (in meinen Bezeichnungen geschriebenen Gleichung¹):

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2}\right)(3\nu - 1) = 8\tau$$

Ohne dass ich nöthig hätte, die durch den Satz von Maxwell-Clausius gelieferte Gleichung herbeizuziehen, durch welche erst die Bedingung mathematisch eingeführt wird, dass Dampf und Flüssigkeit, beide im gesättigten Zustande, nebeneinander

1) V. d. Waals. Onderzoek. omtrent de overeenst. eigenschappen der norm. verzad. Damp- en Vloeistofflijnen. Joh. Müller, Amsterdam, 1880. p. 3. Form. (2). Natuurk. Verh. d. Koninkl. Acad. Deel 20. Roth's Uebers. Cap. 12. p. 128. Form. (2).

bestehen, darf ich als nothwendige Folgerung aus der Gl. (10) die Behauptung hinstellen:

dass die von Hrn. v. d. Waals zuerst aufgestellten Gesetze¹⁾

$$\pi = \varphi(\tau) \qquad v = \psi(\tau)$$

wo φ und ψ für alle Körper dieselben Functionen bedeuten würden, nur in der Nähe des kritischen Punktes, wo nahezu $v = v^$, gelten können, dass dagegen allgemein gültige Gesetze von der Form:*

$$(11) \qquad \pi = \varphi(\tau, v) \qquad v = \psi(\tau, v)$$

für den gesättigten Zustand eines Dampfes oder einer Flüssigkeit bestehen würden, wofern der Gl. (10) eine allgemeine Gültigkeit zugeschrieben werden dürfte.

Der erste Theil dieser Behauptung ist durch die theilweise mangelhafte Bestätigung, welche die von Hrn. v. d. Waals mit grosser Vorsicht und Zurückhaltung ausgesprochenen Gesetze in der Erfahrung gefunden haben, schon erhärtet; es genüge, auf die Grösse v als auf die hier neu eintretende Grösse hingewiesen zu haben.

Art. III. Gesetz über die Verdampfungswärme der Flüssigkeiten.

Das in (1) formulirte Grundgesetz des Druckes, also:

$$p + f = \frac{\beta}{v} T \frac{e}{v}$$

gestattet, sofort ein anderes Gesetz aufzustellen, welches die Verdampfungswärme der Flüssigkeiten von der Temperatur, bei welcher die Aenderung der Aggregatform eintritt, und von den beiden Dichtigkeitszuständen, in welchen der Körper bei ungeänderter Temperatur bestehen kann, abhängig macht.

In der That, welchen Ursprung man auch immer dem „Cohäsionsdrucke“ f zuschreiben möge, immer wird diese Grösse als die partielle nach dem Volumen genommene Derivirte der potentiellen Energie des Körpers zu betrachten sein, sodass durch das nach v genommene Integral von f die Arbeit gemessen wird, welche gegen diese Druckkraft ge-

1) V. d. Waals l. c. § 4, 5, 7, 8, 9. Roth's Uebers. Cap. 12, p. 128 bis 138.

leistet ist. Bezeichnen wir die spec. Volumina des Körpers bei der absoluten Temperatur t mit ω_1 , resp. ω_2 , je nachdem er sich im Zustande einer gesättigten Flüssigkeit oder eines gesättigten Dampfes befindet, nennen wir die innere potentielle Energie derselben zwei Zustände Π_1 , resp. Π_2 , so wird man haben:

$$(12) \quad \Pi_2 - \Pi_1 = \int_{\omega_1}^{\omega_2} f \cdot dv.$$

Hierbei ist die Summation der elementaren Arbeitsgrössen in der Weise vorgenommen zu denken, dass die Masseneinheit des Stoffes ohne Aenderung des Werthes der mittleren kinetischen Energie der Translation der Molecüle aus dem Bewegungsraume ω_1 in den grösseren Bewegungsraum ω_2 übertritt, indem sie dabei alle zwischen den genannten Grenzen denkbaren Räume in homogenem Zustande einnimmt.

Als Aenderung der inneren potentiellen Energie haben wir in diesem Falle die „innere Verdampfungswärme“ ρ aufzufassen, von der man sagt, dass sie denjenigen Theil der gesammten Verdampfungswärme ausmacht, welcher zur Ueberwindung der inneren Anziehungskräfte der Flüssigkeitsmolecüle verbraucht wird; also ist:

$$\rho = \Pi_2 - \Pi_1.$$

Bezeichnen wir durch P die Spannkraft des gesättigten Dampfes bei der absoluten Temperatur t , so ist nach dem äusserst wichtigen Satze¹⁾ von Maxwell und Clausius:

$$(13) \quad P(\omega_2 - \omega_1) = \int_{\omega_1}^{\omega_2} p \cdot dv,$$

wobei das Integral über die bei constantem t nur von v abhängende Grösse p in derselben Weise wie vorher zu nehmen ist. Dieser Ausdruck gibt die „äussere Werkwärme der Verdampfung“, welche in die potentielle Energie der Umgebung eintritt. Wir finden also für die gesammte Werkwärme der Verdampfung, die mit r bezeichnet sei, den Werth:

1) Maxwell, Nature 1875; Clausius, Wied. Ann. 9. p. 357. 1878; (52. Vers. deutsch. Naturf. 19. Sept. 1879).

$$(14) \quad r = \frac{1}{3} T. \int_{\omega_1}^{\omega_2} e^{\frac{\beta}{v}} \frac{dv}{v}.$$

Die Ausführung dieses Integrales ist in der Weise vorzunehmen, dass wir die Temperaturfunction β als einen constanten Parameter betrachten. Damit sind wir auf eine in der Analysis berühmte Transcendente, den Integrallogarithmus, geführt. Man hat:

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} e^{\frac{\beta}{v}} \frac{dv}{v} = \log \frac{\omega_2}{\omega_1} - \left\{ \frac{\beta}{\omega} + \frac{1}{2!2} \frac{\beta^2}{\omega^2} + \frac{1}{3!3} \frac{\beta^3}{\omega^3} + \dots \right\},$$

wobei der natürliche Logarithmus und das eine Differenz andeutende Sarrus'sche Substitutionszeichen gebraucht ist. Bedienen wir uns der Abkürzungen:

$$v = \frac{\beta}{\omega}, \quad v_1 = \frac{\beta}{\omega_1}, \quad v_2 = \frac{\beta}{\omega_2}$$

und der üblichen Bezeichnung für den Integrallogarithmus:

$$(14_a) \quad Lie^v = C + \log v + \frac{v}{1} + \frac{v^2}{2!2} + \frac{v^3}{3!3} + \dots$$

wobei für unseren Fall die Euler'sche Constante C auch weggelassen werden kann, so ergibt sich aus (14):

$$(15) \quad r = \frac{1}{3} T(Lie^{v_2} - Lie^{v_1}).$$

Von dieser Gleichung behaupte ich, dass sie ein unbedingt sicheres und allgemein gültiges physikalisches Gesetz von höchster Wichtigkeit ausspricht. Implicite enthält unsere letzte Deduction die beiden Sätze:

dass die zum Temperaturmaass dienende kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle in den beiden Aggregatzuständen genau dieselbe ist; und

dass ebenso die „Undurchdringlichkeitsgrösse“ β , welche wahrscheinlich als ein Vielfaches der Summe der wirklichen Molecularvolumina zu denken ist, für beide Aggregatformen dieselbe ist.

Kaum nöthig ist zu bemerken, dass nach unserem Gesetze die Verdampfungswärme im kritischen Temperaturpunkte ver-

schwindet, wenn hier, wie dies erfahrungsmässig feststeht, der Unterschied der spec. Volumina verschwunden ist.

Es sei mir gestattet, hier an den von Hrn. Clausius aufgestellten Satz zu erinnern: *dass die mechanische Arbeit, welche von der Wärme bei einer bestimmten Temperatur während einer Aenderung der Anordnung der Bestandtheile eines Körpers geleistet wird, sowohl der absoluten Temperatur, als der stattfindenden Aenderung der „Disgregation“ proportional ist.* Durch diesen Satz ist von der Disgregation eines Körpers eine bündige Definition gegeben.

Wenn nun unser Gesetz (15), abgesehen von seiner theoretischen Begründung, in der Erfahrung sich durch seine Consequenzen bestätigt findet, so dürften wir behaupten: dass jetzt die Natur der analytischen Function erkannt sei, welche die Disgregation und überhaupt die mechanischen Arbeitsleistungen bei den Zustandsänderungen der Gase, Dämpfe, Flüssigkeiten auszudrücken geeignet ist. Es ist der Integrallogarithmus, eine wohl in der analytischen Mechanik¹⁾, aber in der Thermodynamik und überhaupt in der mathematischen Physik noch nicht gebrauchte Transcendente, durch welche sich die Disgregation z einer im Bewegungsraume ω vorhandenen gesättigten Flüssigkeit oder eines gesättigten Dampfes in der Form:

$$(16) \quad z = \text{const.} - h \cdot \text{Li} e^{\frac{\beta}{\omega}},$$

darstellt, wobei β , als Temperaturfunction, sich auf die chemische Natur der Substanz bezieht. Es gelingt, den absoluten Werth dieser Undurchdringlichkeitsgrösse in seiner Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen, wenn ausser der Verdampfungswärme r und den Bewegungsräumen ω_1 und ω_2 der gesättigten Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes auch die Constante k in der Beziehung:

$$(17) \quad r = \frac{3}{2} kt \left(\log \frac{\omega_2}{\omega_1} + N_2 - N_1 \right),$$

1) Soldner, Théorie et Tables d'une nouv. fonct. transc. p. 34. Munic 1809.

$$\text{wo: } N = v + \frac{v^2}{2!2} + \frac{v^3}{3!3} + \frac{v^4}{4!4} + \dots; \quad v = \frac{\beta}{\omega},$$

ermittelt ist. Ich begnüge mich an dieser Stelle mit der Verwerthung der bezüglich des Wassers vorhandenen bekannten Versuchsergebnisse. Um für die Masseneinheit Wasser die kinetische Energie der Translation und ihr Verhältniss k zur absoluten Temperatur bestimmen zu können, müssen wir annehmen: *dass zwischen flüssigem Wasser, gesättigtem Wasserdampf und der Luft als der thermometrischen Substanz dann und nur dann Temperaturgleichgewicht besteht, wenn die mittlere kinetische Energie der Translation für die den Moleculargewichten proportionalen Mengen dieser Körper dieselbe ist.*

Aus der Wärmecapacität c_p bei constantem Drucke, dem Verhältniss α der beiden specifischen Wärmen und dem Moleculargewichte M lassen sich nach einer bekannten Formel von Clausius für Stickstoff und atm. Luft, für welche beiden Gase die Messungen am gelungensten sein dürften, die beiden Producte $M.k$ und, ihrem Mittelwerthe entsprechend, die Constante k für Wasser bestimmen. Man hat:

	c_p	α	M	$M.k$	k
für Luft	0,23751	1,405	28,8	2,95763	—
„ N ₂	0,24380	„	28,02	2,95374	—
„ OH ₂	—	—	—	2,95568	0,16457.

Wir nehmen also für Wasser:

$$(18) \quad h = \frac{2}{3} k = 0,10971.$$

Auf den numerischen, hier in Wärmemaass ausgedrückten Werth dieser Constante kommt so viel an, dass man sorgfältig die mechanische Bedeutung der eben gebrauchten Hypothese erwägen muss. Zur anderweitigen Berechnung von h hätten wir in der Annahme, dass der gesättigte oder überhitzte Wasserdampf bei niederen Temperaturen dem idealen Gasgesetze $pv = \text{const.} \cdot t$ gehorche, die Constante dieses Gesetzes durch das mechanische Aequivalent der Wärmeinheit dividiren müssen. Ich gebe obiger Zahl den Vorzug.

Die folgende Tabelle ist, was die Grösse ν_1 anlangt, mittelst einer auf sechs Decimalen genauen Tafel berechnet worden, die ich mir, zur grösseren Bequemlichkeit numeri-

scher Rechnungen, für den Integrallogarithmus nach dem Vorbilde der von Bretschneider¹⁾ gegebenen Tafel, mit grösserer Ausführlichkeit hergestellt habe.

Tabelle II. für OH_2 (1 kg).

$\theta^\circ\text{C}$	r Cal.	ω_1 1	ω_2 1	$\log \frac{\omega_2}{\omega_1}$	$N_1 - N_2$	ν_1 1	β 1	$\beta \cdot \sqrt[3]{t}$
0	606,50	1,00012	210661	12,25790	7,94000	2,9498	2,9497	19,152
20	592,59	1,00173	58721	10,97890	7,41210	2,8627	2,8676	19,061
40	578,65	1,00767	19645	9,87799	6,93470	2,7748	2,7961	19,000
60	564,66	1,01698	7654,1	8,92629	6,46970	2,6916	2,7373	18,987
80	550,62	1,02901	3379,0	8,09708	6,09190	2,6101	2,6858	18,994
100	536,43	1,04315	1650,64	7,36677	5,71850	2,5306	2,6397	19,013
120	522,17	1,0599	876,26	6,71748	5,37420	2,4532	2,6001	19,056
140	507,74	1,0794	498,78	6,13576	5,05660	2,3779	2,5667	19,125
160	493,15	1,1016	301,20	5,61100	4,76200	2,3045	2,5386	19,215
180	478,16	1,1265	191,22	5,13434	4,48900	2,2321	2,5144	19,321

Ich glaube, die Ausgangspunkte und die einzelnen Ergebnisse der Rechnung deshalb mit genügender Ausführlichkeit mittheilen zu müssen, weil sich bezüglich der Grösse β ein Endresultat von äusserster Wahrscheinlichkeit ergibt, das mit vielen auf anderen Gebieten der Molecularphysik beobachteten Erscheinungen im vollkommenen Einklang sich befindet.

Die Undurchdringlichkeitsgrösse ist für Wasser in der That eine mit wachsender Temperatur abnehmende Function derselben; und zwar darf sie sehr angenähert als umgekehrt proportional der dritten Wurzel aus der absoluten Temperatur betrachtet werden.

Bekanntlich hat man aus der Zunahme des Reibungscoefficienten mit wachsender Temperatur den Schluss ziehen müssen, dass die Moleküle unter diesen Umständen eine mehr und mehr sich verstärkende Dehnung erfahren, oder dass ihre „Wirkungssphäre“ sich verkleinert. Darf man nun unsere Grösse β als ein Vielfaches der „Molecularsphäre“ betrachten, so würde aus dem obigen approximativen und empirischen Gesetze zu schliessen sein, dass die Querschnitte dieser Sphären umgekehrt proportional mit $\sqrt[3]{t^2}$ variiren. Dies

1) Bretschneider, Zeitschr. f. Math. u. Phys. Jahrg. 6. p. 127 ff.

angenommen, würde der Temperaturexponent μ im Reibungscoefficienten η , also in:

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{t}{t_0} \right)^\mu,$$

durch:

$$(19) \quad \mu = \frac{1}{2} + \frac{2}{3} = 0,722,$$

gegeben sein. Dies ist aber, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, genau der durch die Versuche für die einfachen Gase festgestellte Exponent. Ich begnüge mich, bezüglich dieser Frage auf einen anderen Aufsatz¹⁾ zu verweisen.

Art. IV. Die Gesetze der Wärmecapacität gesättigter Flüssigkeiten und Dämpfe.

Eine der brennendsten Fragen der mechanischen Wärmetheorie ist unstreitig das meines Wissens bis heute ungelöste Problem: *Die mechanischen Ursachen klar zu stellen, vermöge deren derselbe Körper in verschiedenen Aggregatformen bei genau denselben unendlich kleinen Zustandsänderungen verschiedene Wärmemengen aufnimmt.*

Unser Grundgesetz über die Verdampfungswärme gestattet uns, diese Dunkelheit zum allergrössten Theile zu beseitigen.

Bezeichnen wir die Entropie des Körpers durch w_1 , resp. w_2 , je nachdem er sich im gesättigten Flüssigkeits- oder Dampfzustande befindet, so hat man:

$$(20) \quad \frac{r}{t} = w_2 - w_1.$$

Dem Gesetze (15) zufolge muss nun die Entropie sowohl in der einen als in der anderen Aggregatform durch den Ausdruck:

$$(21) \quad w = \chi'(t) - h \cdot \text{Li} e^{\frac{\beta}{t}},$$

1) Theor. Best. der Gesetze, wonach bei vollkommenen Gasen die Molecularsphären, resp. Wirkungssphären, die Weglänge sowie die Coefficienten der inneren Reibung und Wärmeleitung von der Temperatur abhängen. Beil. zu dem Jahresb. der Realschule zu Tarnowitz. 1880. Progr. Nr. 186.

gegeben sein, wobei der Unterschied der Entropie der einen von derjenigen der anderen Aggregatform nicht durch die ihnen beiden gemeinsame Derivirte einer vorläufig unbekanntem Temperaturfunction $\chi(t)$, sondern allein durch die Verschiedenheit der spec. Volumina ω_1 und ω_2 begründet wird. Indem wir mit γ_1 , resp. γ_2 die Wärmecapacität der gesättigten Flüssigkeit resp. des gesättigten Dampfes bezeichnen und diese Grössen durch:

$$(22) \quad \gamma = t \frac{dw}{dt},$$

gemeinsam definiren, erschliessen wir aus (21) für dieselben den gemeinsamen Ausdruck:

$$(23) \quad \gamma = t \cdot \chi''(t) - h \cdot e^{\frac{\beta}{\omega}} \left(\frac{d \log \beta}{d \log t} - \frac{d \log \omega}{d \log t} \right).$$

Um den Sinn, in welchem wir dieses Grundgesetz der spec. Wärme für die Aggregatform z. B. der gesättigten Dämpfe auffassen, genau zu erläutern, denken wir uns die Gewichtseinheit gesättigten Dampfes vom Drucke P bei der absoluten Temperatur t von der Berührung mit seiner Flüssigkeit abgesperrt, dann die Temperatur auf $t + dt$ und demnächst den Druck auf $P + dP$ erhöht, wobei der Differentialquotient dP/dt durch die bekannte Carnot-Clausius'sche Gleichung bestimmt ist. Bei dieser Zustandsänderung nimmt der Dampf zur Temperaturerhöhung die Wärmemenge:

$$(23_a) \quad t \cdot \chi''(t) \cdot dt,$$

auf. Gleichzeitig wird zur Dehnung seiner Molecüle innerhalb derselben die wesentlich positive Wärmemenge:

$$(23_b) \quad - h \cdot e^{\frac{\beta}{\omega_2}} \frac{d \log \beta}{d \log t} dt,$$

verbraucht und dem Vorrathe an potentieller Energie im Innern der Molecüle zugefügt. Hiernach befindet sich der Dampf nicht im gesättigten Zustande, wohl aber unendlich nahe an demselben. Demnächst tritt bei der zur Wiederherstellung des gesättigten Zustandes erforderlichen unendlich geringen Compression des Dampfes die wesentlich negative Wärmemenge:

$$(23_c) \quad h \cdot e^{\frac{\beta}{\omega_2}} \frac{d \log \omega_2}{d \log t} dt,$$

in ihn ein, d. h. der absolute Betrag dieser Wärmemenge wird durch innere Arbeit zwischen den Moleculen hervorgebracht.

Durch diese Erklärung scheint mir der von Rankine und Hrn. Clausius entdeckte Umstand, dass die spec. Wärme des gesättigten Dampfes von Wasser (und von anderen Flüssigkeiten) negative Werthe haben könne, dem Gedankengange entsprechend aufgeheilt zu sein, den der letztere¹⁾ angedeutet hat.

Die spec. Wärme einer unter dem stetig wachsenden Drucke ihres Dampfes erwärmten Flüssigkeit wird in derselben Weise in drei Antheile zu zergliedern sein, von denen der dritte zu (23_c) analoge Theil positiv, wie die beiden anderen, ist, so lange das Flüssigkeitsvolumen mit wachsender Temperatur sich vergrößert.

Man ersieht, dass die quantitative Verschiedenheit der demselben Gesetze:

$$\gamma = t \cdot \chi''(t) - h \cdot e^{\nu} \frac{d \log \nu}{d \log t}; \quad \nu = \frac{\beta}{\omega},$$

für beide Aggregatformen gehorchenden Wärmecapacitäten durch das zweite Glied dieses Ausdruckes hervorgerufen wird. Es ist, der feineren Unterscheidung wegen, gut, die Grösse:

$$(24_a) \quad c = t \cdot \chi''(t),$$

als die „kinetische“ Wärmecapacität, dagegen die Grösse:

$$(24_b) \quad \Gamma = + h \cdot e^{\nu} \cdot D, \quad \text{wo } D = - \frac{d \log \nu}{d \log t},$$

als die „potentielle“ Wärmecapacität zu bezeichnen. Um die Richtigkeit dieser Definitionen zu prüfen, und um die nach unseren Gesetzen nothwendig sich ergebende Verschiedenheit der spec. Wärme je nach der Aggregatform in Zahlen festzustellen, habe ich im Anschlusse an die vorige Tabelle die folgende berechnet; sie bedarf nach den eben gemachten Festsetzungen keiner weiteren Definition der betrachteten Grössen.

1) Clausius, Mechan. Wärmetheorie. 2. Aufl. p. 138. 1876.

Tabelle III. für OH₂ (1 kg).

$^{\circ}C$	e^{v_1}	e^{v_2}	D_1	D_2	Γ_1	$-\Gamma_2$	γ_1	$-\gamma_2$
0	19,102	1,000	0,3166	19,...	0,6635	2,2..	0,992	1,8..
20	17,507	—	0,3929	17,007	0,7546	1,866	1,083	1,537
40	16,035	—	0,4533	15,581	0,7974	1,709	1,126	1,380
60	14,755	—	0,5040	14,275	0,8159	1,566	1,145	1,237
80	13,600	—	0,5547	13,168	0,8276	1,446	1,156	1,117
100	12,561	1,001	0,6191	12,227	0,8532	1,343	1,182	1,014
120	11,623	1,003	0,7049	11,409	0,8989	1,255	1,227	0,926
140	10,773	1,005	0,7904	10,687	0,9342	1,178	1,263	0,849
160	10,019	1,008	0,8847	10,038	0,9724	1,110	1,301	0,781
180	9,318	1,012	0,9880	9,456	1,0100	1,051	1,339	0,722

Nehmen wir für einen Augenblick in der Voraussetzung, dass die der Rechnung zu Grunde gelegten experimentellen Bestimmungen über die Verdampfungswärme und die Spannkraft des Wasserdampfes und über das spec. Volumen des flüssigen Wassers genau seien, die vorstehenden Zahlenreihen als den richtigen Ausdruck der innersten mechanischen Zustände des Wassers an, so lassen sich, wie ich glaube, folgende Bemerkungen machen, welche die wesentlichen Gründe der Verschiedenheit der spec. Wärme je nach der Aggregatform enthüllen dürften.

Die „auffällig grosse spec. Wärme des flüssigen Wassers“¹⁾ hat vornehmlich in seiner bedeutenden potentiellen Wärmecapacität:

$$\Gamma_1 = h \cdot e^{v_1} \cdot D_1$$

ihren Grund. Diese Grösse erlangt ihre hohen Werthe erstens durch den Factor e^{v_1} , in welchem der Einfluss des Verdichtungszustandes zur Geltung kommt, in dem die mit der Undurchdringlichkeitsgrösse β vermöge ihrer chemischen Natur ausgerüstete, aber in den Bewegungsraum ω_1 eingezwängte Masseneinheit sich befindet; zweitens durch den Factor:

$$D_1 = \frac{d \log \omega_1}{d \log t} - \frac{d \log \beta}{d \log t},$$

durch welchen die mechanischen Arbeitsleistungen der Vergrösserung des Bewegungsraumes und der Dehnung des molecularen Gefüges unter Ueberwindung von Druckkräften

1) Clausius, Mech. Wärmetheorie. 1. p. 37. 1876.

ihren Einfluss geltend machen. Beide Ursachen wirken mit veränderlicher, die erste mit abnehmender, die zweite mit zunehmender Stärke bei wachsender Temperatur so zusammen, dass in den meisten Fällen — etwa Quecksilber¹⁾ ausgenommen — die potentielle Wärmecapacität einer Flüssigkeit sich erhöhen wird, ohne dass jedoch das Gegentheil ausgeschlossen wäre.

Rechenschaft geben über die Grösse und die Veränderlichkeit der spec. Wärme des Wassers konnte man, nach dem Stande der Wärmetheorie, nur vom kleineren Theile, von demjenigen Antheile nämlich, welcher zur Verstärkung der Energie der Bewegung dient, sei es, dass diese die Massenmittelpunkte der Molecüle oder diejenigen ihrer als „Atome“ bezeichneten Bestandtheile ergriffen hat. Von der oben als die „kinetische“ Wärmecapacität bezeichneten Grösse (24_a) dürfen wir, wenn anders die kinetische Energie T der hin- und herfahrenden Molecüle als Temperaturmaass dienen und angenommen werden darf, dass die den übrigen vorhandenen Bewegungen innewohnende Energie zu jener ein festes Verhältniss bewahrt, füglich voraussetzen, dass sie eine Constante sei. Das Verhältniss k der Translationsenergie T zur absoluten Temperatur t bestimmten wir (Art. III.) zu $k = 0,16457$. Die aus Tab. III ersichtlichen Verhältnisse und theoretische Erwägungen über die intramelecularen Bewegungen bestimmen mich zu der Hypothese: dass für Wasser die mittlere Energie der Atombewegungen gleich der mittleren Energie der molecularen Bewegungen gesetzt werden dürfe. Somit ergibt sich die „kinetische“ Wärmecapacität des Wassers:

$$(25) \quad c = 2k = 0,32914$$

und nach (24_a):

$$(26) \quad \chi'(\vartheta) = c \cdot \log t.$$

Fügen wir diesen Betrag (25) je zu der potentiellen Wärmecapacität Γ_1 und Γ_2 hinzu, so ergeben sich die Werthe von γ_1 und γ_2 , von denen der erstere, mit den directen Bestim-

1) Vielleicht ist hierdurch die bekannte von Hrn. Winkelmann (Pogg. Ann. 159. p. 152. 1876.) constatirte anfangs befremdliche Thatsache dem Verständniss näher gerückt.

mungen verglichen, kaum erhebliche, der letztere dagegen, mit den von Hrn. Clausius berechneten Zahlen¹⁾ verglichen, nicht unerhebliche Unterschiede aufweist, die indessen von dem aus Nothbehelf gebrauchten Differenzen-Quotienten $\Delta \log \omega_2 / \Delta \log t$ (Intervall = 10° C.) herrühren.

Ich entlehne einer von Hrn. Pfaundler gegebenen Zusammenstellung²⁾ der von verschiedenen Experimentatoren bestimmten Werthe der spec. Wärme des Wassers die Notiz, dass z. B.

die wahre spec. Wärme bei 100° C. (jene bei 0° C. = 1 gesetzt) ist:

nach Jamin und Maury's Versuchen und Berechnung 1,1220
 „ Marié Stamo's „ „ „ 1,1255.

Im Vergleich gerade mit diesen Bestimmungen dürfte die von uns berechnete Zahl (1,182) gerade nicht als verfehlt zu erachten sein. Indem ich die Schätzung des Einflusses, den die immerhin fehlerhaften numerischen Data der Berechnung auf das Endergebniss haben mussten, der Kritik überlasse, will ich gestehen, dass mir trotz reiflichen Nachdenkens kein anderer Weg offenbar geworden ist, um die beobachtete spec. Wärme einer Flüssigkeit einfacher und strenger aus der Zergliederung ihres inneren mechanischen Gefüges herzuleiten und die Unterschiede besser zu begreifen, die in dieser Hinsicht zwischen den Aggregatformen eines und desselben Körpers bestehen müssen, als es hier an dem Beispiele des Wassers gezeigt ist.

Art. V. Die allgemeinen thermodynamischen Grundgesetze der Gase, Dämpfe, Flüssigkeiten.

Es wird, der Allgemeingültigkeit des Gesetzes (1) zufolge, unbedingt erlaubt sein, für den allgemeinen Fall, wo der Zustand eines der genannten Körper von zwei unabhängigen Bestimmungsstücken, Temperatur und Volumen, abhängt, als Grundgesetz der Entropie, die für diesen Fall mit u bezeichnet sei, die Gleichung anzusehen:

1) Clausius, Mech. Wärmetheorie 1. p. 138. 1876.

2) Pfaundler, Wied. Ann. 8. p. 652. 1879.

$$(27) \quad u = c \cdot \log t - h \cdot \text{Lie}^{\frac{\beta}{v}},$$

wobei in den Werth der Entropie eine unbestimmte additive Constante eingerechnet zu denken ist. Von dieser Grösse ist derjenige Theil, welcher den Bewegungsraum v der Masseneinheit enthält, als Disgregation zu betrachten. Hieraus ergibt sich für isentropische Zustandsänderungen das Gesetz:

$$(28) \quad c \cdot \log \frac{t'}{t} = h \left(\text{Lie}^{\frac{\beta}{v'}} - \text{Lie}^{\frac{\beta}{v}} \right),$$

wo t, v und t', v' die Werthepaare von Temperatur und spec. Volumen am Anfang und am Ende der isentropischen Compression oder Expansion bedeuten, und β den zu t, β' den zu t' gehörigen Werth der Undurchdringlichkeitsgrösse vorstellt. Für ein ideales Gas würde in dem vorliegenden Falle gelten:

$$(28_a) \quad \frac{t'}{t} = \left(\frac{v}{v'} \right)^{\kappa-1},$$

wo κ das Verhältniss der beiden unveränderlichen Wärmecapacitäten darstellt. Es gelingt, durch Rechnung nachzuweisen, dass die Beziehung (28) das Verhalten der wirklichen Gase, die je nach ihrer chemischen Natur mit verschiedenen Undurchdringlichkeitsgrössen ausgerüstet sind, genau darstellt, wenn man, wie nöthig, das Verhältniss $c:h$ als constant betrachtet. Man ersieht sofort, ohne genaue Rechnung, dass Gl. (28) die beiden durch die Erfahrung längst bestätigten Folgerungen zulässt:

1) Die wirklichen Gase und die überhitzten Dämpfe werden in ihrem Verhalten bei isentropischen Zustandsänderungen infolge des geringen Einflusses, den die in dem Integrallogarithmus vorkommenden algebraischen Glieder bei geringen Verdichtungen haben, nicht bedeutend von den idealen Gasen abweichen, um so mehr jedoch bei starker Compression.

2) Die Flüssigkeiten werden bei plötzlichen Compressionen, die sehr angenähert ohne Wärmezufuhr oder -abfluss erfolgen, ihrer geringen Volu-

menänderungen wegen auch nur geringe Temperaturänderungen erfahren.

Die beiden Wärmecapacitäten sind, dem allgemeinen Ausdrücke der Entropie zufolge, durch die Formeln:

$$(29) \quad \begin{cases} C_v = c - h \cdot e^{\frac{\beta}{v}} \frac{d \log \beta}{d \log t}, \\ C_p = c + h \cdot e^{\frac{\beta}{v}} \left\{ \left(\frac{d \log v}{d \log t} \right)_{d p = 0} - \frac{d \log \beta}{d \log t} \right\} \end{cases}$$

als Functionen von Temperatur und Dichtigkeit defint. Solange die Grösse β nicht als Temperaturfunction aus mechanischen Principen (und thermochemischen Erfahrungen) bestimmt ist, lässt sich über die Abhängigkeit der Wärmecapacitäten von der Temperatur aus unseren theoretischen Formeln (29) nur der Schluss ziehen, dass sie mit wachsender Temperatur gerade so gut abnehmen wie zunehmen können. Für eine bestimmte Versuchstemperatur dagegen darf man bestimmt behaupten:

Die beiden spec. Wärmen eines Gases oder Dampfes nehmen ab mit abnehmender Dichtigkeit.

Für überhitzten Wasserdampf dürfen wir sehr ange-nähert setzen:

$$\left(\frac{d \log v}{d \log t} \right)_{d p = 0} = 1, \quad \frac{d \log \beta}{d \log t} = - \frac{1}{3}$$

und erhalten als Grenzwert von C_p bei hinlänglicher Expansion:

$$(29_a) \quad \lim C_p = c + \frac{1}{3} h = 0,3291 + 0,1463 = 0,4754,$$

was mit dem von Regnault festgestellten Mittelwerthe 0,475 auffällig genau zusammentrifft. Im allgemeinen ist die Differenz der spec. Wärmen:

$$(29_b) \quad C_p - C_v = h \cdot e^{\frac{\beta}{v}} \cdot \left(\frac{d \log v}{d \log t} \right)_{d p = 0}$$

und nähert sich mit abnehmender Dichte und zunehmender Temperatur dem constanten Grenzwert h , was den Eintritt in den idealen Gaszustand anzeigt.

Alle diese Schlüsse sind im Einklang mit der Erfahrung oder mit den allgemein gehegten Vermuthungen der Physiker, durch welche sie die Lückenhaftigkeit der Beobachtungen ergänzen.

Man kennt, vermöge der beiden Grundprincipe der Thermodynamik, die in (29) definirte Grösse C_v als die partiell nach der Temperatur genommene Derivirte der Energie E der Masseneinheit eines Körpers. Aus diesem Grunde haben wir als Grundgesetz der Energie:

$$(30) \quad E = c \cdot t + H - h \cdot \int_{t_0}^t t e^{\frac{\beta}{v}} \frac{d \log \beta}{dt} dt,$$

wo man H als Function des Volumens allein betrachten könnte. In der Voraussetzung, dass kein Theil der Energie vom Volumen eines Körpers ganz allein abhängen könne, betrachten wir H als eine Constante, die mit der unteren festen Grenze t_0 des vorstehenden Integrales zusammenhängt, und definiren die innere potentielle Energie Π des Körpers durch:

$$(31) \quad \Pi = H - h \cdot \int_{t_0}^t t e^{\frac{\beta}{v}} \frac{d \log \beta}{dt} dt.$$

Wir definiren ferner, zum Abschluss unserer Betrachtungen, als „Molecularkraft“ oder „Cohäsionsdruck“ deren Derivirte:

$$(32) \quad f = \frac{h}{v^2} \cdot \int_{t_0}^t t e^{\frac{\beta}{v}} \frac{d\beta}{dt} dt.$$

Hiermit ist für die bisher räthselhafte Druckkraft f in unserem Grundgesetze (1), welche, unter Umständen, den äusseren unmittelbar messbaren Druck p unterstützt, in der That ein mathematischer Ausdruck gefunden, welcher den Messungen der Physiker in allen Beziehungen genügt, sowie er auch der verstandesmässigen Anforderung genügt, die Hypothese von der „specifischen Attraction der Materie“ in ihr Nichts zurückzuschleudern.

Der letzten Bestimmung zufolge dürfen wir als allgemein gültiges Gesetz, wonach der Druck eines Gases oder Dampfes oder einer Flüssigkeit von der Temperatur und dem spec. Volumen abhängt, die Gleichung betrachten:

$$(33) \quad p = ht \frac{e^{\frac{\beta}{v}}}{v} - \frac{h}{v^2} \cdot \int_{t_0}^t t e^{\frac{\beta}{v}} \frac{d\beta}{dt} dt.$$

Man übersieht sofort, wie ein Gas, das diesem Gesetze gehorchte, sich verhalten würde. Je nachdem die Versuchstemperatur t über oder unter dem festen, für das untersuchte Gas charakteristischen Temperaturpunkte t_0 gelegen ist, hat das in dem vorstehenden Ausdrucke enthaltene Integral, in dessen Gebiete der vorwärts genommene Differentialquotient $d\beta/dt$ stets negativ ist, einen negativen oder positiven Werth; es würde also, anders gesprochen, für jedes Gas eine bestimmte Temperatur t_0 geben, wo es, indem der Einfluss der Zersetzbarkeit seiner Molecüle ganz allein zur Geltung kommt, dem „normalen“ Gesetze:

$$(33_a) \quad p = ht_0 \cdot \frac{e^{\frac{\beta_0}{v}}}{v}$$

gehört.

Allein oberhalb dieser bestimmten Temperatur würde der Druck in stärkerem Maasse wachsen, als es nach diesem letzten Gesetze (33_a) der Fall sein müsste; unterhalb jener gewissen Temperatur würde der Druck des Gases in stärkerem Verhältniss abnehmen. Nach allen über die wirklichen Gase gemachten Erfahrungen verhalten dieselben sich genau so, wie es eben aus dem Gesetze (33) erschlossen ist.

Ergänzung und Fortsetzung dieser Untersuchungen will ich mir vorbehalten.