Eine Einleitung in die mechanische Wärmetheorie.

§. 1.

Eine gegebene Gasmenge hat ein bestimmtes Volumen nur in Folge eines von allen Seiten her auf dieselbe ausgeübten äusseren Druckes. Sie hat dann eine bestimmte Spannung (inneren Druck) gleich dem äusseren Drucke. Sie hat endlich eine bestimmte Temperatur. Zwischen diesen drei Grössen besteht entweder streng oder innerhalb gewisser Grenzen das *Mariotte Gay-Lussac*'sche Gesetz. Hier wird dieses Gesetz als allgemein gültig angesehen.

Durch Hinzuführung oder Entziehung von Wärme sowie durch Zusammendrückung oder Ausdehnung, im letzteren Falle also ohne Aenderung der im Gase enthaltenen Wärmemenge, wird nun das Gas aus einem Zustande in andere übergeführt.

Solche Uebergänge sollen hier zunächst betrachtet werden. Als Repräsentant eines Gases wird die Luft genommen.

Eine gegebene Luftmenge habe das Gewicht k Kilo; sie erfülle das Volumen v_1^{cm}, habe die Spannung p_1^{mm}, gemessen durch eine der Spannung das Gleichgewicht haltende Quecksilbersäule, und habe endlich die Temperatur t_1^0 Celsius. Man hat also:

k Kilo Luft, v_1^{cm} Volumen, p_1^{mm} Spannung, t_1^0 Cels. Temp.

Und es ist nach dem *Mariotte Gay-Lussac*'schen Gesetz:

$$\frac{v_1 p_1}{1+\alpha t_1} = C \qquad (1.)$$

Hierin bedeutet α den Ausdehnungscoefficienten der Gase, also $\alpha = 0{,}003665$. Die Constante C ist die Masszahl des Volumens in Cubikmetern, welche k Kilo Luft bei 0^0 und dem Barometerstand 760^{mm} einnehmen, multiplicirt mit 760.

Ein zweiter möglicher Zustand derselben Luftmenge sei der folgende:

k Kilo Luft, v_2^{cm} Volumen, p_2^{mm} Spannung, t_2^0 Cels. Temp., so dass auch wie oben:

$$\frac{v_2 p_2}{1+\alpha t_2} = C \qquad (2.)$$

Die Ueberführung der Luft aus dem Zustande (1.) in den Zustand (2.) kann man sich zunächst so ausgeführt denken:

A.

Bei Festhaltung des Volumens v_1 führe man der Luft im Zustande (1.) so lange Wärme hinzu[1]), bis die Spannung p_2 geworden ist. Braucht man hierzu eine Temperaturerhöhung von y_a^0 so befindet sich die Luft also in dem Zustande:

---

[1]) Ob hier und in der folgenden Betrachtung immer eine Wärmemenge wirklich hinzugeführt worden ist, und nicht vielmehr eine Wärmemenge der Luft entzogen werden muss, um den betrachteten Uebergang zu bewerk-

k Kilo Luft, v_1^{cm} Volumen, p_2^{mm} Spannung, $(t_1 + y_a)^0$ Cels. Temp. und es ist

$$\left.\begin{array}{c}\dfrac{v_1 p_2}{1 + a(t_1 + y_a)} = C\end{array}\right\} (3^{a.})$$

Die hierzu verbrauchte Wärmemenge ist $q_a = kcy_a$ Wärme-Einheiten, wenn c die specifische Wärme der Luft bei constantem Volumen oder die Anzahl von Wärme-Einheiten bedeutet, welche die Temperatur eines Kilo Luft um einen Grad erhöht, wenn während der Erwärmung das Volumen unverändert bleibt.

Jetzt führe man der Luft im Zustande $(3^{a.})$ weiter Wärme hinzu bei festgehaltener Spannung p_2 bis das Volumen v_2 geworden ist Braucht man hierzu eine Temperaturerhöhung von z_a^0, so befindet sich die Luft also in dem Zustande:

k Kilo Luft, v_2^{cm} Volumen, p_2^{mm} Spannung, $(t_1 + y_a + z_a)^0$ Cels. Temp. und es ist

$$\left.\begin{array}{c}\dfrac{v_2 p_2}{1 + a(t_1 + y_a + z_a)} = C\end{array}\right\} (4^{a.})$$

Die hierzu verbrauchte Wärmemenge ist $q'_a = kc_1 . z_a$ Wärme-Einheiten, wenn c_1 die specifische Wärme der Luft bei constantem Druck oder die Anzahl von Wärme-Einheiten bedeutet, welche die Temperatur eines Kilo Luft um einen Grad erhöht, wenn während der Erwärmung der äussere Druck (also auch die Spannung) unveränderlich bleibt.[1])

Aus den Gleichungen $(4^{a.})$ und (2.) folgt zunächst

$$t_1 + y_a + z_a = t_2 \; .$$

Es ist also Zustand $(4^{a.})$ übereinstimmend mit Zustand (2.), oder die Ueberführung der Luft aus Zustand (1.) in Zustand (2.) ist geleistet.

Ferner folgt aus $(3^{a.})$ und (1.):

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{1 + a(t_1 + y_a)}{1 + at_1} = \dfrac{p_2}{p_1} = 1 + \dfrac{ay_a}{1 + at_1} \\[2ex] \text{also} \qquad y_a = \dfrac{p_2 - p_1}{p_1} \cdot \dfrac{1 + at_1}{a}\end{array}\right\} (5^{a.})$$

stelligen, hängt von den Werthen von v_1, p_1, t_1 und v_2, p_2, t_2 ab, und ist daher nicht früher zu entscheiden, als bis diese Werthe gegeben sind, während sie dem Zwecke des Obigen entsprechend gerade allgemein bleiben sollen. Dennoch ist die folgende Untersuchung allgemein gültig, wenn man nur unter negativen hinzugeführten Wärmemengen solche versteht, deren positive Werthe der Luft entzogen werden. In derselben Weise ist unter einer negativen Temperaturerhöhung eine Temperaturerniedrigung um dieselbe absolute Anzahl von Graden zu verstehen.

[1]) In der obigen Bestimmung von q_a und q'_a sind c und c_1 als constante also von der Temperatur unabhängige Grössen angesehen. Zwar sagt schon *Clapeyron* in seiner die mechanische Wärmetheorie einleitenden Arbeit, journal de l'école polytechnique Band 23 (1834) pag. 154: »Laplace, et plus tard M. Poisson, ont publié sur ce sujet des recherches théoriques très remarquables, mais qui reposent sur des données hypothétiques, qui paraissent contestables; ils admettent que le rapport du calorique spécifique à volume constante au calorique spécifique à pression constante ne varie pas et que les quantités de chaleurs absorbées par le gaz sont proportionelles à leur température. Aber für Luft stehen die Experimentalphysik sowie die mechanische Wärmetheorie auch jetzt noch auf dem von *Laplace* und *Poisson* eingenommenen Standpunkt (Man sehe unter andern *Verdet*, théorie mécanique de la chaleur, Paris 1868. pag. 55.), und *Regnaults* experimentelle Bestimmungen von c_1 (man findet sie z. B. in *Wüllner*, die Lehre von der Wärme, Leipzig 1871. pag. 405—414.) bestätigen die oben gemachten Annahmen wenigstens für diese Grösse. Werden sie dennoch bestritten, so ist nichts weiter mehr zu erwiedern, als das Motto zu »*Jochmann*, Beiträge zur Theorie der Gase«, Programm des Cölnischen Realgymnasiums zu Berlin vom Jahre 1859: »Quand les géomètres abordent une question de physique, ils étudient d'abord les termes les plus influents, afin de découvrir les lois les plus générales etc. (Lamé).

Aus ($3^{a.}$) und ($4^{a.}$) folgt:

$$\frac{1+a(t_1+y_a+z_a)}{1+a(t_1+y_a)} = \frac{v_2}{v_1} = 1 + \frac{az_a}{1+a(t_1+y_a)}$$

und hieraus und mit ($5^{a.}$):

$$z_a = \frac{v_2-v_1}{v_1} \cdot \frac{1+a(t_1+y_a)}{a} = \frac{v_2-v_1}{v_1} \cdot \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{1+at_1}{a} \qquad (6^{a.})$$

Nach ($5^{a.}$) und ($6^{a.}$) mit (1.) und (2.) ist:

$$y_a + z_a = \frac{1+at_1}{a}\left[\frac{p_2}{p_1} - 1 + \frac{v_2p_2}{v_1p_1} - \frac{p_2}{p_1}\right] = \frac{1+at_1}{a}\left[\frac{1+at_2}{1+at_1} - 1\right] = t_2 - t_1$$

wie es sein muss.

Die gesammte zur Ueberführung der Luft aus Zustand (1.) in Zustand (2.) auf diesem Wege gebrauchte Wärmemenge ist also:

$$\left.\begin{aligned} Q_a = q_a + q_a' &= k\frac{1+at_1}{a}\left[c\,\frac{p_2-p_1}{p_1} + c_1\frac{v_2-v_1}{v_1}\cdot\frac{p_2}{p_1}\right] \\ &= k\,\frac{1+at_1}{a}\left[c\,\frac{p_2-p_1}{p_1} + c_1\frac{v_2-v_1}{v_1} + c_1\frac{v_2-v_1}{v_1}\cdot\frac{p_2-p_1}{p_1}\right]\end{aligned}\right\} (7^{a.})$$

Zustand (1.) kann aber auch auf folgende Weise in Zustand (2) übergeführt werden:

B.

Bei Festhaltung der Spannung p_1 führe man der Luft im Zustande (1.) so lange Wärme hinzu bis das Volumen v_2 geworden ist. Braucht man hierzu eine Temperaturerhöhung von $y_b{}^0$, so befindet sich die Luft also in dem Zustande:

$$\left.\begin{aligned} &k \text{ Kilo Luft, } v_2{}^{\text{cm}} \text{ Volumen, } p_1{}^{\text{mm}} \text{ Spannung, } (t_1+y_b)^0 \text{ Cels. Temp. und es ist:} \\ &\frac{v_2p_1}{1+a(t_1+y_b)} = C \end{aligned}\right\} (3^{b.})$$

Die hierzu verbrauchte Wärmemenge ist $q_b = kc_1y_b$ Wärme-Einheiten.

Jetzt führe man der Luft im Zustande ($3^{b.}$) weiter Wärme hinzu bei festgehaltenem Volumen v_2, bis die Spannung p_2 geworden ist. Braucht man hierzu eine Temperaturerhöhung von $z_b{}^0$, so befindet sich die Luft also in dem Zustande:

$$\left.\begin{aligned} &k \text{ Kilo Luft, } v_2{}^{\text{cm}} \text{ Volumen, } p_2{}^{\text{mm}} \text{ Spannung, } (t_1+y_b+z_b)^0 \text{ Cels. Temp. und es ist:} \\ &\frac{v_2p_2}{1+a(t_1+y_b+z_b)} = C \end{aligned}\right\} (4^{b.})$$

Die hierzu verbrauchte Wärmemenge ist $q_b' = kcz_b$ Wärme-Einheiten.

Aus ($4^{b.}$) und (2.) folgt zunächst:

$$t_1 + y_b + z_b = t_2$$

Zustand ($4^{b.}$) ist also wieder übereinstimmend mit Zustand (2.) oder die Ueberführung der Luft aus Zustand (1.) in Zustand (2.) ist geleistet.

Aus ($3^{b.}$) und (1.) folgt ferner:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1+a(t_1+y_b)}{1+at_1} = \frac{v_2}{v_1} = 1 + \frac{ay_b}{1+at_1} \\ &\text{also} \\ &y_b = \frac{v_2-v_1}{v_1}\cdot\frac{1+at_1}{a} \end{aligned}\right\} (5^{b.})$$

Aus (3b.) und (4b.) folgt:

$$\frac{1+a(t_1+y_b+z_b)}{1+a(t_1+y_b)} = \frac{p_2}{p_1} = 1 + \frac{az_b}{1+a(t_1+y_b)}$$

oder hieraus und mit (5$^{b.}$):

$$z_b = \frac{p_2-p_1}{p_1} \cdot \frac{1+a(t_1+y_b)}{a} = \frac{p_2-p_1}{p_1} \cdot \frac{v_2}{v_1} \cdot \frac{1+at_1}{a} \qquad (6^{b.})$$

Nach (5b.) und (6b.) mit (1.) und (2.) ist:

$$y_b + z_b = \frac{1+at_1}{a}\left[\frac{v_2}{v_1} - 1 + \frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} - \frac{v_2}{v_1}\right] = \frac{1+at_1}{a}\left[\frac{1+at_2}{1+at_1} - 1\right] = t_2 - t_1$$

wie es sein muss.

Die gesammte zur Ueberführung der Luft aus Zustand (1.) in Zustand (2) auf diesem Wege gebrauchte Wärmemenge ist also:

$$\left.\begin{aligned} Q_b = q_b + q_b' &= k\,\frac{1+at_1}{a}\left[c_1 \frac{v_2-v_1}{v_1} + c\,\frac{p_2-p_1}{p_1} \cdot \frac{v_2}{v_1}\right] \\ &= k\,\frac{1+at_1}{a}\left[c_1 \frac{v_2-v_1}{v_1} + c\,\frac{p_2-p_1}{p_1} + c\,\frac{p_2-p_1}{p_1} \cdot \frac{v_2-v_1}{v_1}\right] \end{aligned}\right\} (7^{b.})$$

c und c_1 werden hier zwar nicht als bekannte sondern als zu bestimmende Grössen angesehen. Aber es ist doch eine unabhängig von jeder Hypothese über die Wärme seit langer Zeit experimentell festgestellte Thatsache, dass diese Grössen *verschieden* sind. Demnach lehrt eine Vergleichung von (7$^{a.}$) mit (7$^{b.}$), dass auch *die Grössen Q_a und Q_b sich von einander unterscheiden*, und es ist:

$$Q_a - Q_b = k\,\frac{1+at_1}{a}(c_1 - c)\,\frac{p_2-p_1}{p_1} \cdot \frac{v_2-v_1}{v_1} \qquad (8).$$

Hieraus geht also hervor, dass die zur Ueberführung des Zustandes (1.) in den Zustand (2.) nothwendige Wärmemenge *nicht nur von diesen beiden Zuständen selbst abhängig ist, sondern auch von der Art und Weise, wie diese Ueberführung stattgefunden hat.*[1])

§. 2.

Von den beiden Grössen c_1 und c lässt sich bekanntlich nur c_1, also die specifische Wärme bei constantem Druck, direct experimentell bestimmen. Nach den Untersuchungen von *Regnault*

---

[1]) Dieser Satz in seiner allgemeinsten Form, also nicht wie hier nur auf Luft und andere permanente Gase bezüglich, ist zuerst von Herrn *Clausius*, Poggendorf Analen Band 79. pag. 373—374 ausgesprochen und mit Hülfe des Principes der Aequivalenz von Wärme und Arbeit begründet worden.

Zwar schreibt *Regnault*, Poggendorf Annalen, Band 89. pag. 336 den Satz *Clapeyron* zu, ich habe ihn aber dort nicht finden können. Soll er zwischen den Zeilen der *Clapeyron*'schen Arbeit gelesen werden, so wäre dies wohl mit viel grösserem Recht von dem Princip der Aequivalenz von Wärme und Arbeit selbst zu verlangen. Es steht nämlich in der *Clapeyron*'schen Arbeit l. c. pag. 162 wörtlich folgendes; Il résulte de ce qui précède qu'une quantité d'action mécanique, et qu'une quantité de chaleur pouvant passer d'un corps chaud à un corps froid, sont des quantités de même nature, et qu'il est possible de remplacer les unes par les autres; de la même manière qu'en mécanique un corps pouvant tomber d'une certaine hauteur, et une masse animée d'une vitesse, sont des quantités du même ordre et que l'on peut transformer les unes dans les autres par des agens physiques.« Dennoch wird Niemand das Princip der Aequivalenz von Wärme und Arbeit in seiner jetzigen Form darin finden können.

Der oben gegebene Beweis für den Satz am Ende des §. 1 zeigt die Richtigkeit desselben für ideell permanente Gase ohne jede Hypothese über die Natur der Wärme allein mit Benutzung experimentell feststehender Thatsachen und mit Annahmen über c und c_1, welche die mechanische Wärmetheorie für solche Gase ebenfalls machen muss. Der Satz findet sich auch in *Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, Leipzig 1866, pag. 36, ferner bei *Verdet*, l. c. pag. 34.

hat sie den Werth $c_1 = 0{,}23751$, nach neueren Untersuchungen des Herrn *Wiedemann*[1]) ist $c_1 = 0{,}2389$, wenn die Wärmemenge, welche ein Kilo Wasser von 0^0 um 1^0 Celsius erwärmt, als Wärme-Einheit genommen wird.

Zur indirekten Bestimmung von c giebt schon *Laplace*, méc. celst. vol. 5 pag. 125 Versuche an, durch welche das Verhältniss $c_1 : c$ bestimmt wird. Von diesen werden hier zunächst die *Gay-Lussac Welter*'schen betrachtet, die in Folgendem bestehen:

Ein durch einen Hahn H verschlossener Ballon enthalte Luft vom Zustande der Atmosphäre. Ist p^{mm} der Atmosphärendruck, gemessen an einem Barometer, so ist durch Verbindung des Ballons mit einer Luftpumpe die Luft im Ballon etwas comprimirt, also die Spannung derselben grösser als p gemacht, und der jedesmalige Werth derselben sowie die etwa stattfindenden Veränderungen können gemessen werden an einem mit dem Ballon und der Pumpe in Verbindung stehenden Quecksilber-Manometer.[2]) Ist t^0 Celsius die Temperatur der Umgebung des Ballons, so ist bekanntlich durch die Compression auch die Temperatur der Luft im Ballon grösser als t geworden. Nachdem nun die Verbindung zwischen Ballon und Luftpumpe, aber nicht zwischen Ballon und Manometer durch Schluss eines Hahnes K aufgehoben ist, wird zunächst die stattgefundene Temperaturerhöhung sich gegen die Umgebung durch Wärmeabgabe an dieselbe ausgleichen. Man wird dies bemerken an den Veränderungen des Quecksilberstandes im Manometer. Ist dieser Stand endlich ein fester geworden, so hat die Luft im Ballon die Spannung $p_1 > p$, gemessen am Manometer, und die Temperatur der äusseren Luft t^0 Celsius.

Man hat dann im Ballon:

$$\left.\begin{array}{c} k \text{ Kilo Luft, } v_1^{cm} \text{ Volumen, } p_1^{mm} \text{ Spannung, } t^0 \text{ Cels. Temp.} \\ \dfrac{v_1 p_1}{1 + \alpha t} = C \end{array}\right\} (1.)$$

k bedeutet *nicht* das Gewicht der ganzen im Ballon befindlichen Luft, sondern das Gewicht eines gleich näher zu bestimmenden Theiles derselben. v_1 ist daher auch nicht gleich dem Volumen des Ballons, sondern kleiner als dieses. α und C haben dieselbe Bedeutung wie in §. 1.

Jetzt wird der Hahn H, welcher die Verbindung zwischen der Luft des Ballons und der äusseren Luft herstellt, geöffnet. Da $p_1 > p$, so dehnt sich die im Ballon befindliche comprimirte Luft aus, ein Theil derselben verlässt den Ballon und die Spannung der im Ballon zurückbleibenden Luft sinkt bis auf p^{mm}. Sobald dieser Zustand eingetreten, und dies beobachtet man am Manometer, wird der Hahn H geschlossen. Nun ist es eine experimentell feststehende Thatsache, dass bei der mechanischen Ausdehnung der Luft ihre Temperatur abnimmt. *War also die Zeitdauer der Oeffnung des Hahnes H klein genug, dass während derselben Wärme aus den Wänden des Ballons an die Luft in demselben nicht abgegeben werden konnte,* (a.)
so befindet sich die Luft im Ballon jetzt in dem Zustande:

$$\left.\begin{array}{c} k \text{ Kilo Luft, } v^{cm} \text{ Volumen, } p^{mm} \text{ Spannung, } (t - x)^0 \text{ Cels. Temp.} \\ \dfrac{vp}{1 + \alpha(t - x)} = C\,. \end{array}\right\} (2.)$$

k ist das Gewicht der *jetzt noch im Ballon befindlichen* Luft, und bedeutet dasselbe wie bei Zustand (1.), wodurch also der dort gemeinte Theil der damals im Ballon befindlichen Luft definirt

---

1) *Wiedemann* »über die specifische Wärme der Gase«, Poggendorf Annalen, Band 157. pag. 1.

2) Als Flüssigkeit im Manometer nimmt man bei diesen Versuchen allerdings häufig Wasser, Oel oder Schwefelsäure, denn die geringen Druckveränderungen sind am Quecksilbermanometer zu schwer zu beobachten. Weil aber ein mit solchen Flüssigkeiten beobachteter Druck leicht in den einer Quecksilbersäule umgerechnet werden kann, ist der bequemeren Darstellung wegen der obige Ausdruck gewählt.

ist. v ist das Volumen des Ballons und C dieselbe Constante wie bei (1.), weil das k in beiden Fällen dasselbe sein soll.

Nach Schluss des Hahnes H gleicht sich die Temperaturerniedrigung gegen die Umgebung langsam aus, indem die Luft des Ballons aus den Wänden desselben und diese aus der Umgebung so lange Wärme aufnehmen, bis die Temperatur wieder t geworden ist. Die Spannung der Luft im Ballon muss also wachsen, da das Volumen ungeändert bleibt, und diese Veränderungen der Spannung werden am Manometer beobachtet. Sobald das Manometer in Ruhe gekommen, hat die Luft im Ballon wieder die Temperatur t, die am Manometer abzulesende Spannung p_2^{mm} und befindet sich jetzt also in dem Zustande:

$$\left.\begin{array}{c} k \text{ Kilo Luft, } v^{\mathrm{cm}} \text{ Volumen, } p_2^{\mathrm{mm}} \text{ Spannung, } t^0 \text{ Cels Temp.} \\ \dfrac{v p_2}{1+at} = C\,.^{1)} \end{array}\right\} \quad (3.)$$

Aus (2.) und (3.) folgt nun:

$$\frac{p}{p_2} = \frac{1+a(t-x)}{1+at} = 1 - \frac{a}{1+at}\,x$$

also:

$$x = \frac{p_2 - p}{p_2} \cdot \frac{1+at}{a} \tag{4.}$$

ferner liefern (1.) und (3.):

$$v_1 p_1 = v p_2 \tag{5.}$$

Durch (4.) und (5.) sind die bisher unbekannten Grössen x und v_1 bestimmt. Da v_1 sicher kleiner als v, so muss nach (5.) $p_2 < p_1$ sein.

Bei dem Uebergange von Zustand (2.) in Zustand (3.) ist die Luft bei constantem Volumen um x^0 erwärmt worden. Es sind demnach der Luft Q Wärme-Einheiten hinzugeführt und mit (4.) ist:

$$Q = kcx = kc\,\frac{p_2 - p}{p_2} \cdot \frac{1+at}{a} \tag{6.}$$

Nach Annahme (a.) ist beim Uebergange von Zustand (1.) in Zustand (2.) der Luft Wärme nicht hinzugeführt worden. Q, gegeben durch (6.), giebt also auch *die Wärmemenge, welche der Luft hinzugeführt werden muss, um sie auf dem obigen Wege von Zustand (1.) in Zustand (3.) überzuführen.*

Lässt man Zustand (1.) in Zustand (3.) übergehen wie in A. §. 1., so erhält man die dazu nöthige Wärmemenge aus ($7^{a.}$) §. 1. indem für die Grössen v_1, p_1, t_1 dort: hier v_1, p_1, t und für die Grössen v_2, p_2, t_2 dort: hier v, p_2, t setzt. Demnach folgt hier:

$$Q_a = k\,\frac{1+at}{a}\left[c\,\frac{p_2 - p_1}{p_1} + c_1\,\frac{v - v_1}{v_1} \cdot \frac{p_2}{p_1}\right].$$

Nach (5.) ist aber:

$$\frac{v - v_1}{v_1} = \frac{p_1 - p_2}{p_2} \tag{7.}$$

Dies in den vorstehenden Werth von Q_a eingeführt, giebt:

$$Q_a = k\,\frac{1+at}{a} \cdot (c_1 - c) \cdot \frac{p_1 - p_2}{p_1} \tag{8^a}$$

---

1) Ueber die specielle Ausführung der Versuche, die damit verbundenen Schwierigkeiten, sowie besonders über die Unsicherheit der Beobachtung des Zustandes (2.) sehe man ausser den später angeführten auch die ausführliche experimentelle Arbeit von *Cazin*, annales de chimie et physique 1862.

Lässt man endlich Zustand (1.) in Zustand (3.) übergehen, wie in B. §. 1., so folgt die dazu nöthige Wärmemenge aus ($7^{b.}$) §. 1. durch dieselben Substitutionen, welche ($8^{a.}$) dieses §. aus ($7^{a.}$) des §. 1. ergaben. Man erhält daher:

$$Q_b = k\frac{1+at}{a}\left[c_1\frac{v-v_1}{v_1} + c\frac{p_2-p_1}{p_1}\cdot\frac{v}{v_1}\right].$$

Nach (5.) ist $\frac{v}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}$. Hiermit und mit (7.) folgt:

$$Q_b = k\frac{1+at}{a}\cdot(c_1-c)\cdot\frac{p_1-p_2}{p_2} \tag{8^{b.}}$$

Die Ueberführung des Zustandes (1.) in den Zustand (3.) hat also jetzt auf *drei* verschiedene Weisen stattgefunden. Die auf jedem dieser Wege gebrauchten Wärmemengen sind gegeben durch die Gleichungen (6.), ($8^{a.}$) und ($8^{b.}$). Nach dem Satze am Schlusse des §. 1. ist man *nicht* berechtigt, einzelne dieser Wärmemengen einander gleich zu setzen.

Thut man dies doch[1]) und setzt zunächst:

$$Q = Q_a$$

so folgt aus (6.) und (8a.):

$$c\frac{p_2-p}{p_2} = (c_1-c)\cdot\frac{p_1-p_2}{p_1}$$

Hieraus folgt:

$$\frac{c_1}{c} - 1 = \frac{p_1}{p_2}\cdot\frac{p_2-p}{p_1-p_2}$$

oder

$$\frac{c_1}{c} = 1 + \frac{p_1}{p_2}\cdot\frac{p_2-p}{p_1-p_2} = 1 + \frac{p_1}{p_2}\cdot\frac{p-p_2}{p_2-p_1} \tag{9^{a.}}$$

und dies ist die Formel, welche Poisson in seiner Mechanik No. 637, zweite Auflage, zweiter Theil pag. 645, *herleitet*.

Setzt man ferner:

$$Q = Q_b$$

so folgt aus (6.) und ($8^{b.}$):

$$c\frac{p_2-p}{p_2} = (c_1-c)\cdot\frac{p_1-p_2}{p_2}$$

---

[1]) Man hatte früher die Vorstellung von der *Gesammtwärme* eines Körpers und verstand darunter die gesammte in demselben enthaltene und zum Uebergang in seinen augenblicklichen Zustand verbrauchte Wärmemenge. Man hielt dieselbe für eine *eindeutige Function der den Zustond des Körpers eindeutig bestimmenden Grössen.* Ueber die einem Körper *von Aussen hinzugeführte* Wärmemenge wurde als selbstverständlich angenommen, dass sie zu *nichts anderem* verbraucht sei, als zur *Aenderung der Gesammtwärme* des Körpers. Innerhalb dieser Vorstellungen war dann allerdings die Art und Weise der Ueberführung eines Körpers aus einem Zustande in einen anderen durchaus unwesentlich.

Seit der oben citirten Abhandlung des Herrn *Clausius* muss man diese Vorstellungen für *alle* Körper aufgeben. Für permanente Gase folgt dasselbe *hier ohne jede Hypothese über die Wärme* aus dem Satze am Schlusse des §. 1; denn danach hat jetzt die Gesammtwärme nothwendiger Weise einen *unbestimmten* Werth, wenn *nur* der Zustand des Gases gegeben wird, und ob sie einen bestimmten erhält, wenn auch die Art und Weise bekannt ist, wie das Gas in den Zustand kam, bleibt fraglich.

Stellt man sich trotz dessen auf den früheren Standpunkt, so sind dann die oben stattfindenden Gleichsetzungen an sich verschiedener Wärmemengen gestattet, denn sowohl Zustand (1.) als auch Zustand (3.) sind in allen drei Fällen *dieselben.*

Hieraus folgt:

$$\frac{c_1}{c} - 1 = \frac{p_2 - p}{p_1 - p_2}$$

oder

$$\frac{c_1}{c} = \frac{p_1 - p}{p_1 - p_2} = \frac{p - p_1}{p_2 - p_1} \tag{9^{b.}}$$

und dies ist die Formel, welche Laplace méc. celst. Band 5. *pag.* 125 *herleitet.* Die Gleichsetzung von Q_a und Q_b führt zu dem unmöglichen Resultate $p_1 = p_2$.

Der Grund des Unterschiedes beider Formeln ist jetzt klar. Beide sind *höchstens* Näherungsformeln für $c_1 : c$ und liefern brauchbare Resultate nur so weit, als die oben stattgefundene Gleichsetzung an sich verschiedener Wärmemengen gestattet ist. (Genaueres hierüber sehe man in §. 4 nach Gleichung (4.)).

Damit aber beide Formeln ($9^{a.}$) und ($9^{b.}$) für $c_1 : c$ wenigstens *denselben* Werth ergeben, muss die Differenz ihrer rechten Seiten als Null erachtet werden dürfen. Diese Differenz ist aber:

$$1 + \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{p - p_2}{p_2 - p_1} - \frac{p - p_1}{p_2 - p_1} = \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{p - p_2}{p_2 - p_1} - \frac{p - p_2}{p_2 - p_1} = \frac{p_2 - p}{p_2} \tag{10.}$$

Bei der wirklichen Ausführung der Versuche (*Laplace* l. c.) war zunächst die Zeitdauer der Oeffnung des Hahnes H während des Uebergangs von Zustand (1.) in Zustand (2.). $^1/_6$ Sekunde. Die Bedingung (a.) kann also als erfüllt angesehen werden.

Ferner war:

$$p = 757^{\text{mm}}\,; \quad p_1 = 773{,}4^{\text{mm}}\,; \quad p_2 = 761{,}4^{\text{mm}}\,.$$

Es ist also:

$$\frac{p_2 - p}{p_2} = \frac{4{,}4}{761{,}4} = 0{,}006\,.$$

Nach (10.) ist diese Grösse als Null anzusehen. Es darf also $c_1 : c$ nach einer der beiden Formeln ($9^{a.}$) oder ($9^{b.}$) höchstens auf zwei Decimalstellen berechnet werden und es ist dann immer noch fraglich, ob $c_1 : c$ wenigstens so weit richtig gefunden ist. (Man sehe §. 4. ($4^{a.}$) und ($4^{b.}$)).

Mit der Laplaceschen Formel ($9^{b.}$) folgt nun endlich:

$$\frac{c_1}{c} = 1{,}37\,.$$

Die *Clement Desormes*schen Versuche zur Bestimmung von $c_1 : c$ (*Laplace* l. c. pag. 123, *Poisson* méc. No. 635) werden mit demselben Apparat ausgeführt. Bei diesen ist aber durch die Luftpumpe die Luft des Ballons zunächst etwas ausgedehnt, also die Spannung derselben kleiner als p gemacht. Dadurch ist auch ihre Temperatur kleiner als die der Umgebung, also kleiner als t, geworden. Nach Schluss des Hahnes K wird die stattgefundene Temperaturerniedrigung sich gegen die Umgebung durch Wärmeaufnahme aus derselben ausgleichen, was man durch die Veränderungen des Quecksilberstandes im Manometer wahrnimmt. Ist dieser Stand ein fester geworden, so hat die Luft im Ballon die Spannung $p_1 < p$, und die Temperatur der Umgebung t. Die Luft des Ballons befindet sich also in folgendem Zustande:

$$\left.\begin{array}{c} k \text{ Kilo Luft, } v_1^{\text{cm}} \text{ Volumen, } p_1^{\text{mm}} \text{ Spannung, } t^0 \text{ Cels. Temp.} \\ \dfrac{v_1 p_1}{1 + at} = C \end{array}\right\} (11.)$$

k bedeutet jetzt das Gewicht der ganzen im Ballon befindlichen Luft, v_1 das Volumen des Ballons.

Wird jetzt der Hahn H geöffnet, so muss, weil $p_1 < p$ ist, äussere Luft in den Ballon einströmen und die im Ballon befindliche Luft comprimiren, bis die Spannung p geworden ist, was man am Manometer beobachtet. Zugleich wird durch die Compression die Temperatur der k Kilo im Ballon vorhandener Luft erhöht. Macht man nun eine *der Bedingung (a.) entsprechende* Annahme über nicht stattfindende *Abgabe* von Wärme aus der Luft des Ballons während des Ueberganges aus Zustand (11.) in den neuen Zustand, so befinden sich nach Schluss des Hahnes H die k Kilo Luft in folgendem Zustande:

$$\left.\begin{array}{c} k \text{ Kilo Luft, } v_2^{\text{cm}} \text{ Volumen, } p^{\text{mm}} \text{ Spannung, } (t+x)^0 \text{ Cels. Temp.} \\ \dfrac{v_2 p}{1+a(t+x)} = C \end{array}\right\} (12.)$$

Während des Ueberganges von Zustand (11.) in Zustand (12.) seien in den Ballon y Kilo äussere Luft eingetreten. Während des Eintritts können diese von veränderlicher Temperatur und Spannung gewesen sein. Aber beim Schluss des Hahnes H oder im Zustand (12.) ist ihre Spannung p, gleich der der Atmosphäre, denn diese erweist das Manometer als Spannung der ganzen im Ballon befindlichen Luft. Wird also während der kurzen Zeitdauer der Oeffnung des Hahnes H (Bedingung (a.)) auch für die von aussen in den Ballon eingetretene Luft *eine der Bedingung (a.) entsprechende Annahme über nicht stattfindende Abgabe oder Aufnahme von Wärme* erlaubt, so ist weiter anzunehmen, dass, wenigstens im Momente des Schlusses des Hahnes H oder in Zustand (12.), *die Temperatur der eingetretenen Luft wieder t^0 beträgt, oder dass sie sich wieder in dem ursprünglichen Zustande der Atmosphäre befindet.*[1] } (b.)

Das Volumen der von Aussen in den Ballon getretenen Luft sei $z = v_1 - v_2^{\text{cm}}$, nämlich gleich der Differenz der beiden Volumina, welche die ursprünglich im Ballon befindlichen k Kilo Luft in Zustand (11.) und (12.) hatten. Demnach befindet sich die beim Uebergange von (11.) zu (12.) von Aussen in den Ballon eingetretene Luft in dem Zustande:

$$y \text{ Kilo Luft, } z = v_1 - v_2^{\text{cm}} \text{ Volumen, } p^{\text{mm}} \text{ Spannung, } t^0 \text{ Cels. Temp.} \qquad (12^{\text{a.}})$$

während die ursprünglich im Ballon befindlichen k Kilo Luft den Zustand (12.) haben.

Die stattgefundene Temperaturerhöhung der k Kilo Luft um x^0 gleicht sich nun gegen die Umgebung aus, indem die Luft im Ballon an die Wände desselben und diese an die Umgebung solange Wärme abgeben, bis die Temperatur wieder t geworden ist. Hierdurch nimmt p thatsächlich ab und geht in $p_2 < p$ über. *Dieselbe Veränderung, wenigstens in Bezug auf ihre Spannung, machen aber auch die eingetretenen y Kilo mit*, weil das Manometer nichts anderes anzeigen kann, als die Spannung der ganzen im Ballon befindlichen Luft. Sobald also das Manometer zur Ruhe gekommen, *befinden sich in dem Ballon*:

1)
$$\left.\begin{array}{c} k \text{ Kilo Luft, } v_3^{\text{cm}} \text{ Volumen, } p_2^{\text{mm}} \text{ Spannung, } t^0 \text{ Cels. Temp.} \\ \dfrac{v_3 p_2}{1+at} = C \end{array}\right\} (13.)$$

ferner:

2)
$$y \text{ Kilo Luft, } z_1 = v_1 - v_3^{\text{cm}} \text{ Volumen, } p_2^{\text{mm}} \text{ Spannung, } t^0 \text{ Cels. Temp.} \qquad (13^{\text{a.}})$$

Aus ($12^{\text{a.}}$) und ($13^{\text{a.}}$) folgt mit Hülfe des *Mariotte*'schen Gesetzes:

$$(v_1 - v_3)p_2 = (v_1 - v_2)p \qquad (14.)$$

ferner ist nach Gleichung (11.) und (13.):

$$v_1 p_1 = v_3 p_2 \qquad (15.)$$

Nach (14.) und (15.) sind alle Volumina durch v_1 und die p auszudrücken. Es folgt nämlich aus (15.):

---

[1]) Die genauere Begründung dieser Annahme sehe man §. 4. nach Gleichung (6.).

$$v_3 = \frac{p_1}{p_2} \cdot v_1 \tag{16.}$$

und mit (15.) aus (14.):

$$v_2 p = v_1(p_1 - p_2 + p)$$

oder

$$v_2 = \frac{p_1 - p_2 + p}{p} \cdot v_1 \tag{17.}$$

Alle bisherigen Bearbeiter, *Laplace*, *Poisson*, die mechanische Wärmetheorie (siehe *Wüllner* l. c. pag. 422, 423.) wenden nun auf die *Clement Desormes*'schen Versuche *genau dieselbe Formel für* $c_1 : c$ an, wie auf die *Gay-Lussac Welter*'schen. Allerdings entspricht Zustand (11.) dem Zustande (1.), Zustand (12.) dem Zustande (2.) und Zustand (13.) dem Zustande (3.). *Wären also in den Zuständen (12.) und (13.) die Volumina* v_2 *und* v_3 *auch als gleich zu erachten*, wie sie es in den Zuständen (2.) und (3.) thatsächlich sind, nämlich beide gleich v, so müsste man für die *Clement Desormes*'schen Versuche durch dieselben Betrachtungen wie oben dieselbe Formel für $c_1 : c$ erhalten. Aber die Volumina v_2 und v_3 *sind nicht einander gleich*, sondern wie (16.) und (17.) lehren ist:

$$v_2 - v_3 = v_1 \left[\frac{p_1 - p_2 + p}{p} - \frac{p_1}{p_2} \right] = v_1 \left[\frac{(p_1 - p_2) p_2 - p(p_1 - p_2)}{p p_2} \right] = v_1 \frac{(p_1 - p_2)(p_2 - p)}{p p_2} \tag{18.}$$

Nun war bei den *Clement Desormes*'schen Versuchen die Zeitdauer der Oeffnung des Hahnes H nach *Laplace* $^2/_5$ Sekunde. Ferner:

$$p = 766{,}5^{\mathrm{mm}}; \quad p_1 = 752{,}7^{\mathrm{mm}}; \quad p_2 = 762{,}9^{\mathrm{mm}}$$

Zunächst folgt dann aus (18.):

$$\frac{v_2 - v_3}{v_1} = \frac{(p_2 - p_1)(p - p_2)}{p p_2} = 0{,}00006$$

Vernachlässigt man diesen Werth, wie dies bei der Fehlergrenze, der die experimentelle Bestimmung der Grössen p, p_1, p_2 unterliegt, wohl zweifellos gestattet ist, setzt also $v_2 = v_3 = \frac{p_1}{p_2} v_1 = v$, so führen auch für die *Clement Desormes*'schen Versuche dieselben Schlüsse und dieselben Formeln wie für die *Gay-Lussac Welter*'schen zu denselben Gleichungen für $c_1 : c$.

Aus der *Laplace*'schen Formel (9^b) folgt dann:

$$\frac{c_1}{c} = 1{,}36$$

§. 3.

Die in §. 2. gegebene Herleitung des Werthes von $c_1 : c$ ist, obgleich sie zu den von *Poisson* und *Laplace* gegebenen Formeln führt, wenig befriedigend. Denn sie beruht auf der Gleichsetzung von Wärmemengen, deren Ungleichheit schon allein durch das Resultat des §. 1. ziemlich sicher ist.

Um eine bessere Herleitung zu gewinnen, wird es zunächst nothwendig sein, *die Abhängigkeit der zur Ueberführung eines Zustandes (1.) §. 1. in einen anderen (2.) §. 1. nothwendigen Wärmemenge von der Art dieser Ueberführung genauer zu untersuchen, als dies in §. 1. geschehen ist.*

Zur Ueberführung des Zustandes (1.) §. 1. in den (2.) §. 1. auf *irgend eine Weise* wird unter allen Umständen eine gewisse Zeit nöthig sein. Es geht demnach bei jeder Art der Ueberführung die Luft durch eine Reihe auf einander folgender benachbarten Zustände aus (1.) §. 1 in (2.) §. 1. über. Zwei solcher benachbarten Zustände seien die folgenden:

$$\left.\begin{array}{c} k \text{ Kilo Luft, } v^{\text{cm}} \text{ Volumen, } p^{\text{mm}} \text{ Spannung, } t^0 \text{ Cels. Temp.} \\ \dfrac{vp}{1+\alpha t} = C \end{array}\right\} (1.)$$

und

$$\left.\begin{array}{c} k \text{ Kilo Luft, } (v+dv)^{\text{cm}} \text{ Volumen, } (p+dp)^{\text{mm}} \text{ Spannung } (t+dt)^0 \text{ Cels. Temp.} \\ \dfrac{(v+dv)\ (p+dp)}{1+\alpha\ (t+dt)} = C \end{array}\right\} (2.)$$

Werden nun bei der Ueberführung von Zustand (1.) §. 1. in Zustand (2.) §. 1. *alle sprungweisen Aenderungen ausgeschlossen, also solche, bei welchen innerhalb einer beliebig kleinen Zeit irgend eine der Grössen v, p, t oder mehrere sich um endliche Grössen ändern,*[1]) (a.)
so sind (1.) und (2.) dann *unmittelbar benachbart,* wenn man die Grössen dv, dp, dt, unbeschadet der etwa zwischen ihnen bestehenden Gleichungen, *unbeschränkt abnehmen* lässt. dv, dp, dt werden also die Differentiale der Grössen v, p, t.

Zunächst ist nun nach (1.)

$$vp = C(1+\alpha t)$$

und nach (2.)

$$vp + pdv + vdp + dvdp = C(1+\alpha t) + \alpha Cdt\,.$$

Es liefert also die Differenz dieser beiden Gleichungen die folgende:

$$pdv + vdp + dvdp = \alpha C\,.\,dt \tag{3.}$$

welche die Gleichung (2.) ersetzen kann, so dass von jetzt ab (1.) und (3.) statt (1.) und (2.) genommen wird.

Lässt man nun Zustand (1.) in Zustand (2.) übergehen, wie in A. §. 1., so folgt die dazu nöthige Wärmemenge dQ_a, indem man in ($7^{a.}$) §. 1. v_1, p_1, t_1 bezüglich ersetzt durch v, p, t; und v_2, p_2, t_2 durch $v+dv$, $p+dp$, $t+dt$. Demnach wird:

$$dQ_a = k \cdot \frac{1+\alpha t}{\alpha}\left[c \cdot \frac{dp}{p} + c_1 \frac{dv}{v} + c_1 \frac{dv}{v} \cdot \frac{dp}{p}\right] \tag{4a.}$$

Lässt man dagegen Zustand (1.) in Zustand (2.) übergehen, wie in B. §. 1., so folgt die dazu nöthige Wärmemenge dQ_b aus ($7^{b.}$) §. 1. durch dieselben Substitutionen, welche soeben ($4^{a.}$) aus ($7^{a.}$) §. 1. lieferten. Es wird also:

$$dQ_b = k\, \frac{1+\alpha t}{\alpha}\left[c\, \frac{dp}{p} + c_1 \frac{dv}{v} + c\, \frac{dp}{p} \cdot \frac{dv}{v}\right] \tag{4b.}$$

Zwischen den bis jetzt noch *endlichen* Grössen dv, dp, dt, dQ_a oder dv, dp, dt, dQ_b bestehen die beiden Gleichungen (3.) und ($4^{a.}$) oder (3.) und ($4^{b.}$). Zwei der Grössen dv, dp, dt, dQ_a oder dv, dp, dt, dQ_b bleiben also durchaus willkürlich. Nimmt man als eine dieser Grössen die Grösse dt, dividirt mit derselben die Gleichungen (3.), ($4^{a.}$) und ($4^{b.}$), und lässt nun, um die Zustände (1.) und (2.) zu *unmittelbar benachbarten* zu machen, dt und z. B. dp unbeschränkt abnehmen, (gestattet nach Bedingung (a.)), wodurch nach (3.) auch dv und desswegen nach ($4^{a.}$) und ($4^{b.}$) auch dQ_a und dQ_b beliebig klein werden, so folgt durch Uebergang zur Grenze aus (3.):

$$p\,\frac{dv}{dt} + v\,\frac{dp}{dt} = \alpha C \tag{5.}$$

und aus ($4^{a.}$) und ($4^{b.}$):

1) Ein solcher Fall tritt z. B. ein, wenn das Gas durch eine grosse Oeffnung plötzlich mit einem luftleeren Raume in Verbindung gesetzt wird. Zugleich ist Bedingung (a.) diejenige, welche bei den in der mechanischen Wärmetheorie mit dem Namen »umkehrbarer Kreisprocess« bezeichneten Vorgängen erfüllt sein muss.

$$\frac{dQ_a}{dt} = \frac{dQ_b}{dt} = \frac{dQ}{dt} = k\,\frac{1+at}{a}\left[c\,\frac{1}{p}\cdot\frac{dp}{dt} + c_1\,\frac{1}{v}\,\frac{dv}{dt}\right] \tag{6.}$$

Denn die übrigen in (3), ($4^{a.}$) und ($4^{b.}$) enthaltenen Grössen $\frac{dv}{dt}dp$; $c_1\,\frac{1}{vp}\cdot\frac{dv}{dt}dp$; $c\,\frac{1}{vp}\cdot\frac{dv}{dt}dp$ verschwinden in den Grenzwerthen wegen des unbeschränkt abnehmenden dp und weil nach Bedingung (a.) $\frac{dv}{dt}$ einen endlichen Werth haben muss.

Die Gleichungen (1.), (5.) und (6.) gelten also jetzt für den Uebergang eines Zustandes in seinen unmittelbar benachbarten und die in (5.) und (6.) enthaltenen Quotienten sind jetzt Differentialquotienten.

Wie (6.) lehrt, sind die beiden Grössen $\frac{dQ_a}{dt}$ und $\frac{dQ_b}{dt}$ *einander gleich* geworden; und weil nun von den vier Grössen dv, dp, dt, dQ zwei noch von einander unabhängig sind, also einer der Differentialquotienten in (5.) und (6.) einen wilkürlichen Werth hat, ist es besser wieder zu den Differentialen selbst überzugehen, also (5.) und (6.) so darzustellen:

$$pdv + vdp = aCdt \tag{7.}$$

$$\frac{adQ}{1+at} = kc\,\frac{dp}{p} + kc_1\,\frac{dv}{v} \tag{8.}$$

Nun ist der Uebergang von Zustand (1.) in den unmittelbar benachbarten Zustand (2.) *nicht anders* denkbar, als dass in einer beliebig kleinen Zeit, entweder zuerst p in $p+dp$ übergeht, während v ungeändert bleibt und dann v in $v+dv$, während $p+dp$ sich nicht ändert. *Dies wäre der Uebergang A.* §. 1. Oder: es geht zuerst v in $v+dv$ über, während p ungeändert bleibt und dann p in $p+dp$, während $v+dv$ sich nicht ändert. *Dies wäre der Uebergang B.* §. 1. Für *beide* Uebergänge ist, wie soeben gezeigt worden, die dazu nöthige Wärmemenge *dieselbe*, nämlich dQ, gegeben durch (8.). *Also bedarf es zu dem Uebergange aus einem Zustand (1.) in einen ihm unmittelbar benachbarten (2.) immer derselben Wärmemenge (8.) gleichgültig, wie die Ueberführung stattgefunden hat.*

Man stelle sich nun vor, dass der Zustand (1.) §. 1. auf irgend einem möglichen Wege, also durch willkürliche Aenderungen von v, p und t, die aber immer doch der Gleichung (7.) sowie der Bedingung (a.) genügen müssen, in den Zustand (2.) §. 1. übergeführt werde. Denkt man sich dann sämmtliche Zwischenzustände, berechnet für den Uebergang aus jedem derselben in den folgenden den auf der linken Seite von (8.) stehenden Bruch und addirt dann alle die unendlich vielen unendlich kleinen Brüche, so lehrt (8.), dass die so entstehende Summe eine Function von p und v sein muss, deren Differential die rechte Seite von (8.) angiebt. Diese Function ist aber:

$$kc\log\frac{p}{p_1} + kc_1\log\frac{v}{v_1}\,,$$

wo die Integrationsconstante gleich durch den Anfangszustand (1.) §. 1. bestimmt worden ist. Es folgt also:

$$\left.\begin{aligned} \int_{v_1,\,p_1}^{v_2,\,p_2}\frac{adQ}{1+at} &= kc\log\frac{p_2}{p_1} + kc_1\log\frac{v_2}{v_1} \\ \frac{vp}{1+at} &= C \end{aligned}\right\} \tag{9.}$$

Das Integral links ist eine Bezeichnung für die oben näher geschilderte Summe. Gleichung (7.) ist nicht mehr nothwendig, da sie nichts anderes ist, als die Ableitung der oben mit hingeschriebenen Gleichung (1.), in welcher v, p, t Volumen, Spannung und Temperatur für irgend einen der zwischen (1.) §. 1. und (2.) §. 1. durchlaufenden Zustände bedeuten.

Gleichung (9.)[1]) ist als Ausdruck dafür anzusehen, *wie die gesammte zur Ueberführung aus Zustand (1.) §. 1. in (2.) §. 1. auf dem gegebenen Wege gebrauchte Wärmemenge von diesem Wege abhängt.* Die gesammte Wärmemenge selbst ist durch (8.) nicht zu bestimmen. Denn nach (1.) kann zwar vp für $C(1+at)$ gesetzt werden, so dass damit (8.) übergeht in:

$$dQ = \frac{k\,vp}{aC}\left[c\frac{dp}{p} + c_1\frac{dv}{v}\right] = \frac{k}{aC}\left[cvdp + c_1pdv\right] \tag{10.}$$

aber die rechte Seite dieser Gleichung ist wegen der Verschiedenheit von c und c_1 nicht integrabel und wird es erst, wenn noch eine willkürliche Gleichung zwischen p und v gegeben wird, *also die Art und Weise bekannt ist, wie Zustand (1.) §. 1. in Zustand (2.) §. 1. übergehen soll.*

Ist Zustand (2.) §. 1. identisch mit Zustand (1.) §. 1, hat also die Luft eine Reihe verschiedener Zustände durchlaufen und ist dann wieder zu dem anfänglichen zurückgekehrt, so ist in (9.) $p_2 = p_1$, $v_2 = v_1$ zu setzen, wodurch *die rechte Seite verschwindet.* Man erhält also für einen solchen gewöhnlich mit dem Namen Kreisprocess bezeichneten Vorgang, wenn *während der ganzen Dauer desselben die Bedingung* (a.) *gilt*, die Gleichung:

$$\int \frac{dQ}{\frac{1}{a} + t} = 0 \tag{9 a.}$$

Das Intergral in dem oben näher bezeichneten Sinne verstanden.[2])

Zustand (1.) §. 1. kann aber auch durch mechanischen Druck oder Ausdehnung, also *ohne Hinzuführung oder ohne Abgabe von Wärme* in den Zustand (2.) §. 1. übergeführt werden. *Wird auch hierbei die Bedingung (a.) als gültig angesehen*, so durchlaufen auch in diesem Falle die k Kilo Luft eine Reihe benachbarter Zustände die sich *zwar nicht im Wärmegehalt* wohl aber in Bezug auf Volumen, Spannung und Temperatur unterscheiden.

Im Allgemeinen, also wenn bei dem Uebergange eines Zustandes in einen benachbarten nicht nur v, p, t, sondern auch Q sich ändert, gelten für den Uebergang die Gleichungen (7.) und (8.). In diesen können von den vier Grösssen dv, dp, dt, dQ jetzt die Grössen dQ und dt als willkürliche betrachtet werden. Die Gleichungen (7.) und (8.) gelten also *immer*, wie klein auch dQ gedacht werden möge. Also gelten sie auch, wenn dQ identisch gleich Null ist, *oder der Uebergang aus einem Zustand in seinen benachbarten ohne Aenderung des Wärmegehaltes vor sich geht.*

---

[1]) Diese Gleichung wird in den Abhandlungen und Lehrbüchern über mechanische Wärmetheorie durch Anwendung der aus dem Principe der Aequivalenz von Arbeit und Wärme fliessenden allgemeinen Gleichungen auf den speciellen Fall eines permanenten Gases hergeleitet. So steht sie wohl zuerst bei *Clausius*, Poggendorf Annalen Bd. 125 pag. 393 2. Gleichung (67), ebenso in *Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, Leipzig, 1866 pag. 136.

[2]) Gleichung (9 a.) enthält den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Natürlich ist sie hier nur für permanente Gase nachgewiesen. Sie ist zuerst hergeleitet von Herrn *Clausius*, Poggendorf Annalen Band 93 pag. 481—506, weiter von ihm behandelt Poggendorf Annalen Band 116, pag. 73 und Band 142 pag. 433. Sie findet sich ferner in den Lehrbüchern über mechanische Wärmetheorie auch in *Wüllner*, l. c. pag. 351.

Gleichung (10.) und zwei andere, die daraus durch Anwendung des *Mariotte Gay-Lussac*'schen Gesetzes sofort zu erhalten sind, werden ebenfalls in den Abhandlungen und Lehrbüchern über die mechanische Wärmetheorie angegeben. So stehen sie bei *Clausius*, Poggendorf Annalen Band 125 pag. 378, *Zeuner* l. c. pag. 120 (man sehe auch pag. 125.). Endlich hat schon Herr *Hoppe*, Poggendorf Annalen Band 97. pag. 31 Gleichung (10.) ohne die Principien der mechanischen Wärmetheorie hergeleitet.

Demnach gilt für den jetzt betrachteten Uebergang Gleichung (7.) und die aus (8.) für $dQ = 0$ folgende Gleichung:

$$0 = c\frac{dp}{p} + c_1\frac{dv}{v} \tag{11.}$$

(11.) lehrt, dass, wenn die Luft aus Zustand (1.) §. 1. auf mechanischem Wege, also ohne Aenderung des Wärmegehalts, in Zustand (2.) §. 1. übergeführt wird, zwischen den zusammengehörigen Werthen von v und p irgend eines der durchlaufenen Zustände eine Gleichung bestehen muss, von welcher (11.) die Ableitung ist. Integrirt man also (11.) und bestimmt die Integrationsconstante mit Hülfe des Anfangszustandes (1.) §. 1., so folgt für die gesuchte Gleichung:

$$0 = c \log \frac{p}{p_1} + c_1 \log \frac{v}{v_1}$$

oder:

$$\left.\begin{aligned} p^c v^{c_1} &= p_1^c v_1^{c_1} \\ \frac{pv}{1+at} &= C \end{aligned}\right\} \tag{12.}$$

Die zweite Gleichung (12.) ersetzt wie oben, bei (9.), die auch hier noch gültige Gleichung (7.)

Aus Gleichung (1.) §. 1. und zweiter Gleichung (12.) folgt:

$$\frac{1+at}{1+at_1} = \frac{pv}{p_1 v_1}$$

Nach der ersten Gleichung (12.) ist:

$$(pv)^c \,.\, v^{c_1 - c} = (p_1 v_1)^c \,.\, v_1^{c_1 - c}$$

oder

$$(pv)^{c_1} \,.\, p^{c - c_1} = (p_1 v_1)^{c_1} \,.\, p_1^{c - c_1}$$

Hiernach wird:

$$\frac{pv}{p_1 v_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{\frac{c_1}{c} - 1} = \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{c}{c_1} - 1}$$

Also:

$$\frac{1+at}{1+at_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{\frac{c_1}{c} - 1} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{1 - \frac{c}{c_1}} \tag{13.}$$

Geht also Zustand (1.) §. 1. auf mechanischem Wege in Zustand (2.) §. 1. über, *und gilt dabei die Bedingung* (a.), so kann die in jedem Zwischenzustande stattfindende Temperatur nach (13.) berechnet werden, während Spannung und Volumen eines Zwischenzustandes mit denen des Anfangszustandes durch die erste Gleichung (12.) zusammenhängen.

§. 4.

Bei den *Gay-Lussac Welter*'schen Versuchen findet der Uebergang von Zustand (1.) §. 2. in Zustand (2.) §. 2. mit Annahme (a.) §. 2. auf mechanischem Wege, also ohne Wärmezufuhr oder Wärmeabgabe statt. Es gilt also für diesen Uebergang die erste Gleichung (12.) §. 3.:

$$p^c v^{c_1} = p_1^c v_1^{c_1} \tag{1.}$$

vorausgesetzt, dass *auch die Bedingung* (a.) §. 3. *erfüllt ist.*

Die Beobachtung des dritten Zustandes (3.) §. 2. ist jetzt nur noch nothwendig, um das Verhältniss von $v_1 : v$, wie in (5.) §. 2, zu bestimmen. Danach wird:

$$\frac{v_1}{v} = \frac{p_2}{p_1} \tag{2.}$$

und dies, in (1.) eingesetzt, liefert:

$$\left(\frac{p}{p_1}\right)^c = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{c_1} \qquad (3.)$$

oder:

$$\frac{c_1}{c} = \frac{\log p - \log p_1}{\log p_2 - \log p_1} \qquad (4.)$$

Dies ist also die Formel, aus welcher der Werth von $c_1 : c$ mit Hülfe der *Gay-Lussac Welter*'schen Versuche berechnet werden muss.[1]) Nun ist leicht zu zeigen, dass die in §. 2. entwickelten Formeln ($9^{a.}$) und ($9^{b.}$) *wirkliche Näherungswerthe* für $c_1 : c$ ergeben. Denn für (4.) kann geschrieben werden:

$$\frac{c_1}{c} = 1 + \frac{\log p - \log p_2}{\log p_2 - \log p_1} = 1 + \frac{\log\left[1 + \frac{p - p_2}{p_2}\right]}{\log\left[1 + \frac{p_2 - p_1}{p_1}\right]} \qquad (4^{a.})$$

Nach den in §. 2 gegebenen Werthen von p, p_1, p_2 ist:

$$\frac{p - p_2}{p_2} = -\frac{4{,}4}{761{,}4}\,; \quad \frac{p_2 - p_1}{p_1} = -\frac{12}{773{,}4}\,; \quad \frac{p - p_1}{p_1} = -\frac{16{,}4}{773{,}4}$$

Entwickelt man also die Logarithmen auf der rechten Seite von ($4^{a.}$) in Reihen, welche nach den Potenzen von $\frac{p - p_2}{p_2}$ resp. $\frac{p_2 - p_1}{p_1}$ fortschreiten, begnügt sich mit der ersten Potenz, *vernachlässigt also die zweiten und höheren Potenzen von* $\frac{p - p_2}{p_2}$ *und* $\frac{p_2 - p_1}{p_1}$, so folgt aus ($4^{a.}$):

$$\frac{c_1}{c} = 1 + \frac{\frac{p - p_2}{p_2}}{\frac{p_2 - p_1}{p_1}} = 1 + \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{p - p_2}{p_2 - p_1}$$

und das ist die *Poisson*'sche Formel ($9^{a.}$) §. 2.

Aber auch die *Laplace*'sche Formel ($9^{b.}$) §. 2. giebt einen Näherungswerth für $c_1 : c$. Denn nach (4.) ist:

$$\frac{c_1}{c} = \frac{\log \frac{p}{p_1}}{\log \frac{p_2}{p_1}} = \frac{\log\left[1 + \frac{p - p_1}{p_1}\right]}{\log\left[1 + \frac{p_2 - p_1}{p_1}\right]} \qquad (4^{b.})$$

Verfährt man hier wie oben, *vernachlässigt also die zweiten und höheren Potenzen von* $\frac{p - p_1}{p_1}$ *und* $\frac{p_2 - p_1}{p_1}$, so folgt aus ($4^{b.}$):

$$\frac{c_1}{c} = \frac{\frac{p - p_1}{p_1}}{\frac{p_2 - p_1}{p_1}} = \frac{p - p_1}{p_2 - p_1}$$

und das ist die *Laplace*'sche Formel ($9^{b.}$) §. 2.[2])

---

[1]) Die Gleichungen (12.) und (13.) §. 3. sind schon von *Poisson*, mécanique No. 638 angegeben worden. Aber er schliesst daraus nicht, wie oben, Gleichung (4.) für $c_1 : c$, sondern begnügt sich mit seiner vorher hergeleiteten Formel, hier ($9^{a.}$) §. 2. Jetzt werden (12.) und (13.) §. 3. gewöhnlich aus den allgemeinen Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie hergeleitet. Man findet sie bei *Clausius*, Poggendorf, Annalen Band 79 pag. 396, *Kosen*, Poggendorf Annalen Band 89 pag. 460, *Zeuner*, l. c. pag. 131, 187; *Wüllner*, l. c. pag. 421 u. s. w.

[2]) Für die *Laplace*'sche Formel steht der obige Nachweis auch bei *Zeuner*, l. c. pag. 188.

Aus den Betrachtungen des §. 2., verglichen mit denen des §. 3., dürfte jetzt sicher sein, dass der Grund der Abweichung der *Laplace*'schen und *Poisson*'schen Formel für $c_1 : c$ von der Formel (4.) zu suchen ist in der stattgefundenen *Gleichsetzung* von Wärmemengen, die thatsächlich *verschieden* sind.

Die in Zustand (2.) §. 2. stattfindende Temperatur ist dort mit $(t - x)$ bezeichnet, wo t die Temperatur des Anfangszustandes (1.) §. 2. bedeutet.

Nach (13.) §. 3. und wegen (2.) dieses §. muss also sein:

$$\frac{1 + \alpha(t - x)}{1 + \alpha t} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{c_1}{c} - 1} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{1 - \frac{c}{c_1}}$$

Nun ist nach (3.) dieses §.:

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{c_1}{c} - 1} = \frac{p}{p_2} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{1 - \frac{c}{c_1}}$$

also folgt:

$$\frac{1 + \alpha(t - x)}{1 + \alpha t} = 1 - \frac{\alpha x}{1 + \alpha t} = \frac{p}{p_2}$$

oder

$$x = \frac{p_2 - p}{p_2} \cdot \frac{1 + \alpha t}{\alpha}$$

übereinstimmend mit Gleichung (4.) §. 2.

Bei den *Clement Dessormes*'schen Versuchen findet der Uebergang von Zustand (11.) §. 2. in Zustand (12.) §. 2. ebenfalls auf mechanischem Wege statt. Wird also wieder *die Bedingung* (a.) *des* §. *3. als erfüllt* angesehen, so gilt auch hier die erste Gleichung (12.) §. 3., welche mit den bei (11.) §. 2. und (12.) §. 2. eingeführten Bezeichnungen folgendes ergiebt:

$$p^c \cdot v_2^{c_1} = p_1^c v_1^{c_1} \tag{5.}$$

Die Betrachtung des dritten Zustandes (13.) §. 2. ist auch hier nur noch nothwendig, um das Verhältniss von $v_1 : v_2$, wie in (17.) §. 2., zu bestimmen. Darnach wird:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p}{p_1 - p_2 + p}$$

oder:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_2}{p_1} + \left[\frac{p}{p_1 - p_2 + p} - \frac{p_2}{p_1}\right] = \frac{p_2}{p_1} + \frac{p(p_1 - p_2) - p_2(p_1 - p_2)}{p_1(p_1 - p_2 + p)} = \frac{p_2}{p_1} + \frac{(p - p_2)(p_1 - p_2)}{p_1(p_1 - p_2 + p)}$$

Führt man dies in (5.) ein, so folgt:

$$\left(\frac{p}{p_1}\right)^c = \left(\frac{p_2}{p_1} + \frac{(p - p_2)(p_1 - p_2)}{p_1(p_1 - p_2 + p)}\right)^{c_1} \tag{6.}$$

Nach den in §. 2. gegebenen Werthen von p, p_1, p_2 ist:

$$\frac{(p - p_2)(p_1 - p_2)}{p_1(p_1 - p_2 + p)} = -0{,}00006$$

vernachlässigt man diesen Werth, so geht (6.) über in (3.) und liefert also für $c_1 : c$ denselben Werth (4.).

Endlich erledigt sich auch die Frage, ob die in §. 2. gemachte Annahme (b.) gültig ist. Die y Kilo eingetretener äusserer Luft [man sehe §. 2. von (12.) bis (12^a.)] gehen nämlich auf mechanischem Wege in Zustand (12^a.) über, wenigstens sicher dann, *wenn auch für sie die Bedingung (a.)* §. 2. angenommen wird. Es gilt also für dieselben die Gleichung (13.) des §. 3. Im Momente der Oeffnung des Hahnes H war ihre Spannung p, gleich dem Atmosphärendruck. Im Momente des Schlusses des Hahnes H, also in Zustand ($12^{a.}$) war sie wieder p, wie das Manometer angiebt. Es ist also in (13.) $p = p_1$ zu setzen, woraus $t_1 = t$ folgt, was in (b.) §. 2. angenommen wurde.

Bedenkt man nun noch einmal die vorstehenden theoretischen Untersuchungen zu dem Zweck, um die für die praktische Ausführung der Versuche geeignetste Methode festzustellen, so dürfte wohl ohne weiteres zugegeben werden, dass der *Gay-Lussac-Welter*'schen der entschiedene Vorzug gebührt. Denn bei der *Clement Desormes*'schen Methode tritt äussere Luft in den Ballon und nimmt an den ferneren Veränderungen Theil, sie ist während des Eintritts in Verbindung mit der ganzen Atmosphäre, wodurch Wärmeveränderungen sehr wahrscheinlich sind, und endlich findet an den doch immer engen Wänden der Eintrittsöffnung wahrscheinlich Reibung also Wärmeveränderung statt. Danach ist *kaum noch zuzugeben*, was oben angenommen wurde, *dass auch für diese Luft die Bedingung (a.) des* §. 2. *erfüllt sei.* Alle diese Bedenken fallen bei der *Gay-Lussac-Welter*'schen Methode fort. Dort tritt Luft des Ballons in die Atmosphäre. Welche Veränderungen also auch mit ihr stattfinden, sie haben an den ferneren Veränderungen der Luft des Ballons keinen Theil. Höchstens könnte die an der Austrittsöffnung stattgefundene Reibung in sofern das Bestehen der Bedingung (a.) §. 2. in etwas beeinträchtigen, als dadurch diese Stellen der Wände des Ballons vor den übrigen erwärmt und daher auch schneller Wärme an die Luft des Ballons abgeben. Aber diesen Fehler, wenn er überhaupt vorhanden ist, wird man dadurch zu einem einflusslosen machen, dass man den Wänden des Ballons eine möglichst grosse Ausdehnung, *also der Luft im Ballon selbst ein möglichst grosses Volumen giebt.*

Weiter fragt sich, ob *die Bedingung (a.) des* §. 2. *praktisch erfüllt werden kann.* Offenbar tritt im Momente des Eintretens einer Temperaturdifferenz auch zugleich der Anfang der Ausgleichung ein. Aber die Geschwindigkeit, mit welcher diese Ausgleichung ihren Anfang und Fortgang nimmt, wird um so geringer sein, je geringer die ursprüngliche Temperaturdifferenz war und mit abnehmender Temperaturdifferenz auch abnehmen. Hieraus geht zunächst hervor, dass *die Bedingung (a.) des* §. 2. *niemals für keine noch so kleine Zeitdauer erfüllt sein kann.* Es werden also immer während der dort erwähnten Zeit Wärmemengen aus den Wänden des Ballons an die Luft in demselben abgegeben, und es kann daher jetzt nur noch darauf ankommen, diejenigen Bedingungen aufzufinden, welche diese Wärmemengen wenigstens zu möglichst einflusslosen also zu vernachlässigenden machen. Dazu muss nach oben zunächst die *Temperaturdifferenz in* den beiden Zuständen (1.) und (2.) §. 2, die jetzt nur näherungsweise *durch das Verhältniss von* $p_1 - p$ *zu* p beurtheilt werden kann, *eine kleine Grösse sein.* Damit ferner die trotz dessen während der in (a.) §. 2. erwähnten kurzen Zeit der Luft des Ballons aus den Wänden mitgetheilten Wärmemengen einen zu vernachlässigenden Einfluss haben, *muss wieder das Volumen des Ballons ein möglichst grosses sein.* Denn wenn auch mit wachsendem Volumen die Flächen des Ballons und also auch die schädlichen Wärmemengen wachsen, so wächst doch das Volumen in weit stärkerem Masse, so dass auf die Volumeneinheit ein *um so kleinerer* Theil der in Rede stehenden Wärmemengen kommt, *je grösser* das Volumen ist.

Es ist endlich die Frage, *ob die Bedingung (a.)* §. 3. *als erfüllt angesehen werden darf.* Da die Zeitdauer der Oeffnung des Hahnes H wegen Bedingung (a.) §. 2. *möglichst klein* sein muss, so ist das Erfülltsein der Bedingung (a.) §. 3. dann *sicher nicht zuzugeben*, *wenn zwischen* p_1 *und* p *eine Differenz besteht*, (Zustand (1.) und (2.) §. 2.) *welche im Verhältniss zu* p *gross* ist. Denn dann ändert sich *gegen Bedingung (a.)* §. 3. in einer *kleinen Zeit* die Spannung um einen *endlichen* Werth und *Gleichung (4.) dieses* §. *ist nicht mehr sicher anwendbar.* Es muss also wie vorher $\frac{p_1 - p}{p}$

eine kleine Grösse sein. Dies hat aber der Natur der Sache nach zur Folge, dass *auch die zwischen* ($4^{a.}$) *und* ($4^{b.}$) *betrachteten Brüche*

$$\frac{p-p_2}{p_2}, \quad \frac{p_2-p_1}{p_1}, \quad \frac{p-p_1}{p_1}$$

kleine Grössen sind, und *es ist dann durchaus gleichgültig, ob man* $c_1:c$ *nach Gleichung (4.) dieses §. oder nach der Poisson'schen Formel* ($9^{a.}$) *§. 2. oder der Laplace'schen* ($9^{b.}$) *§. 2. berechnet.*[1])

Aus dem Vorstehenden folgt, dass bei Versuchen dieser Art zur Bestimmung des Verhältnisses von c_1 zu c *die Druckdifferenzen* p_1-p *möglichst klein, die Volumina des Ballons möglichst gross* genommen werden müssen. Wie klein und wie gross ist a priori nicht zu entscheiden. Man wird mit verschiedenen immer grösser werdenden Ballons und für jeden mit verschiedenen Druckdifferenzen arbeiten müssen, und wird *dann* hoffen dürfen den richtigen Werth von $c_1:c$ gefunden zu haben, *wenn trotz der Vermehrung des Volumens des Ballons von einer gewissen Grenze dieses Volumens ab immer derselbe Werth von* $c_1:c$ *erhalten wird.*

In seiner Arbeit »Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärme bei constantem Volumen für einige Gase«, Poggendorf Annalen, Band 148. pag. 580, bestimmt nun Herr *Röntgen* nach der *Gay-Lussac-Welter*'schen Methode[2]) aber mit sehr wichtigen Abänderungen und der eingehendsten Berücksichtigung aller nur möglichen Fehlerquellen auch das fragliche Verhältniss für Luft und findet im Mittel

$$\frac{c_1}{c} = 1{,}405$$

so dass mit dem von Herrn *Wiedemann* gegebenen Werthe von c_1 (§. 2.) sich ergiebt:

$$c_1 = 0{,}2398 \qquad c = 0,\ 1700.$$

§. 5.

Die k Kilo Luft haben bei dem Uebergange A. §. 1. die Wärmemenge Q_a, gegeben durch ($7^{a.}$) §. 1, bei dem Uebergange B. §. 1. die Wärmemenge Q_b, bestimmt durch ($7^{b.}$) §. 1, gebraucht. In beiden Fällen ist Zustand (1.) §. 1. in Zustand (2.) §. 1. übergeführt. *Es ist daher bei dem Uebergange A. §. 1. die Wärmemenge*

---

1) Hierin liegt vermuthlich der Grund, warum *Poisson* Gleichung (4.) nicht herleitet, sondern, wie schon oben erwähnt, sich mit ($9^{a.}$) § 2 begnügt.

2) Eine Kritik der *Clement-Desormes*'schen und *Gay-Lussac Welter*'schen Versuche sowie Angaben über die Vermeidung der Fehlerquellen findet man in der Arbeit des Herrn *Kohlrausch*, »eine Bestimmung der specifischen Wärme der Luft bei constantem Volumen mit Hülfe des Metallbarometers«, Poggendorf Annalen Band 136. pag. 618. Mit einer etwas abweichenden Beobachtungsmethode bestimmt dann Herr *Witte*, Poggendorf Annalen Band 138. pag. 155, die fragliche specifische Wärme. Aber seine Formel zur Berechnung von $c_1:c$ ist fehlerhaft. Es ist auch ihm passirt, Wärmemengen stillschweigend einander gleich zu setzen, die verschieden sind. (l. c. pag. 158 Anmerkung, Zeile 8 von unten ff.) Hierauf hat übrigens schon Herr *Boltzmann*, Poggendorf Annalen Band 141 pag. 474 aufmerksam gemacht. Dann hat Herr *Röntgen* dieselbe Aufgabe experimentell behandelt in einer Arbeit »über die Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen der Luft« Poggendorf Annalen Band 141. pag. 552.

Es giebt nämlich auch eine Methode, das fragliche Verhältniss durch die Schallgeschwindigkeit zu bestimmen, die von *Laplace* herrührt (méc. cel. l. c.). Welchen Fehlerquellen nun auch diese Methode unterliegen mag, man hat doch den aus ihr fliessenden Werth von $c_1:c$ als den richtigen angesehen und die in § 2 erwähnten *Cazin*schen Versuche (publicirt 1862) hatten denselben Werth geliefert. Herr *Kohlrausch* nun, Herr *Witte* und zunächst auch Herr *Röntgen* fanden immer zu kleine Werthe. Herr *Röntgen* stellte sich daher die Aufgabe, den Grund aufzuklären, und dann den richtigen Werth von $c_1:c$ zu finden. Er zeigt nun, dass $c_1:c$ *um so grösser ausfällt, je grösser der Ballon ist, welcher die Luft enthält,* und mit einem 70 und einem 800 Liter enthaltenden Ballon will er dann nahezu den richtigen Werth von $c_1:c$ erhalten haben, soweit seine damals noch nicht vollendeten Versuchsreihen einen Schluss gestatteten. Es ist zu bedauern, dass auch die oben erwähnten neusten Versuche des Herrn *Röntgen* nur mit einem 70 Liter enthaltenden Ballon angestellt werden konnten. (l. c. pag. 598.)

$$Q_a - Q_b = k \frac{1 + at_1}{a} (c_1 - c) \frac{v_2 - v_1}{v_1} \cdot \frac{p_2 - p_1}{p_1} \text{ Wärme-Einheit} \qquad (1.)$$

an die k Kilo Luft verloren gegangen.

Nun ist zuerst von Herrn *J. R. Mayer*[1]) und später von Herrn Helmholtz[2]) das *Princip von der Erhaltung der Kraft* aufgestellt und näher begründet worden. Nach diesem Principe kann keine natürliche Grösse irgend welcher Art aus nichts gewonnen werden, aber auch umgekehrt keine einmal vorhandene natürliche Grösse verloren gehen oder verschwinden. Wo trotz dessen ein solcher Verlust scheinbar besteht, muss dafür eine Grösse anderer Art scheinbar aus nichts gewonnen sein, oder die Grösse der ersten Art hat sich nur umgesetzt in die Grösse der zweiten Art.

Wird dieses Princip als richtig angenommen, so muss also dem Verlust der Wärmemenge (1.) ein Gewinn einer Grösse anderer Art entsprechen und es handelt sich nun darum, die Grösse aufzufinden.

Denkt man den Uebergang A. §. 1. wirklich ausgeführt, so müssen zunächst die k Kilo Luft sich in einem Gefässe befinden. Dieses sei ein prismatisches, seine Grundfläche ein □ Meter. Die k Kilo in dem Gefässe seien von der äusseren Umgebung abgesperrt durch einen luftdicht schliessenden aber verschiebbaren Kolben.

Im Zustand (1.) §. 1. befindet sich dann die untere Fläche des Kolbens v_1^{m} über der Grundfläche des Gefässes, da das Volumen der k Kilo v_1^{cm} sein soll. Denkt man sich nun zunächst die Möglichkeit der Verschiebung des Kolbens durch irgend eine mechanische Vorrichtung aufgehoben, so dass er selbst so wie auch die Wände des Gefässes einer Ausdehnung der Luft einen unbegrenzt grossen Widerstand entgegensetzen, so findet der Uebergang von (1.) §. 1. in ($3^{\mathrm{a.}}$) §. 1. einfach durch Erwärmen statt.

Im Zustand ($3^{\mathrm{a.}}$) §. 1. soll die Spannung p_2^{mm}, gemessen an einem Quecksilber-Manometer, betragen. Um den Uebergang von ($3^{\mathrm{a.}}$) §. 1. in (4^{a}) zu leisten, denke man sich die Möglichkeit der Verschiebung des Kolbens hergestellt, gleichzeitig aber, um Zustand ($3^{\mathrm{a.}}$) §. 1. vorläufig noch festzuhalten, einen äusseren Druck auf den Kolben ausgeübt, welcher der Spannung der Luft das Gleichgewicht hält. Dieser äussere Druck muss gleich sein dem Gewichte einer Quecksilbersäule von einem □ Meter Grundfläche und p_2^{mm} Länge. Diese hat aber das Volumen $\frac{p_2}{1000}^{\mathrm{cm}}$ also das Gewicht:

$$s p_2 \text{ Kilo}$$

wo $s = 13{,}595$ das specifische Gewicht des Quecksilbers bedeutet.

Dieses Gewicht, abzüglich des Gewichtes des Kolbens, muss man sich also auf dem Kolben lastend denken, um Spannung und Volumen des Zustandes ($3^{\mathrm{a.}}$) §. 1. festzuhalten.

Beim Uebergange von Zustand ($3^{\mathrm{a.}}$) §. 1. in Zustand ($4^{\mathrm{a.}}$) §. 1, welcher mit dem Zustande (2.) §. 1. identisch ist, geht das Volumen von v_1^{cm} in v_2^{cm} über. Es wird also der Kolben mit dem darauf lastenden Gewichte, also ein Gewicht von sp_2 Kilo, um die Länge $(v_2 - v_1)^{\mathrm{m}}$ verschoben, *oder die k Kilo Luft leisten die Arbeit*:

$$(v_2 - v_1) s p_2 \text{ Meterkilogramm.}$$

Untersucht man auf dieselbe Weise den Uebergang B. §. 1, so folgt, dass bei diesem *die k Kilo Luft die Arbeit leisten*:

$$(v_2 - v_1) s p_1 \text{ Meterkilogramm.}$$

1) *J. R. Mayer*, Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur, Liebig Annalen 1842, Band 42. pag. 240.
2) *Helmholtz*, über die Erhaltung der Kraft, eine physikalische Abhandlung, Berlin 1847.

Es ist daher bei dem Uebergange A §. 1. die Arbeit

$$s(v_2 - v_1)\ (p_2 - p_1) \text{ Meterkilogramm} \tag{2.}$$

an den k Kilo Luft gewonnen worden.

Dem *Verlust* der von Aussen hinzugeführten Wärmemenge (1.) entspricht also der *Gewinn* der nach Aussen geleisteten Arbeit (2.) Nach dem Principe der Erhaltung der Kraft müssen also diese beiden Grössen äquivalent sein, *oder Wärme in Arbeit und Arbeit in Wärme* umgesetzt werden können. Dies hat als erste Folge, dass *die Wärme eine Bewegung sein muss*, denn nur Bewegung kann sich in Arbeit und Arbeit nur in Bewegung umsetzen nach bekannten mechanischen Principien. Bezeichnet man ferner mit »*mechanischem Wärmeaequivalent*« die Anzahl von Meterkilogramm, in welche eine Wärmeeinheit umgesetzt werden kann, und wählt dafür zunächst das Zeichen A, so folgt nach (1.) und (2.)

$$A\ k\ \frac{1 + at_1}{a}\ (c_1 - c)\ \frac{v_2 - v_1}{v_1} \cdot \frac{p_2 - p_1}{p_1} = s(v_2 - v_1)\ (p_2 - p_1)$$

oder wegen des *Mariotte Gay-Lassac*'schen Gesetzes:

$$A = \frac{saC}{k(c_1 - c)}$$

$1{,}2932 = g$ Kilo Luft bei 0^0 Cels. und 760^{mm} Barometerstand erfüllen bekanntlich den Raum eines Cubikmeters. Nach der in §. 1. gegebenen Bedeutung von C ist also:

$$C = \frac{k \cdot 760}{g}$$

Dies in (3.) eingesetzt giebt:

$$A = \frac{s \cdot a \cdot 760}{g(c_1 - c)} \;^{1)} \tag{3.}$$

Setzt man hier die angegebenen Werthe für s, a, c_1, c ein, so erhält man:

$$A = 424{,}99$$

eine Zahl, die wenig von dem durch *Joule*[2]) z. B. direkt experimentell gefundenen Werthe abweicht.

[1]) Die Gleichung (3.) wird gewöhnlich aus der ersten Hauptgleichung der mechanischen Wärmetheorie hergeleitet. So in *Clausius*, Poggendorf Annalen Band 79 pag. 393, Band 125 pag. 374; ferner in *Kosen*, Poggendorf Annalen Bd. 89 pag. 454; *Zeuner*, l. c. pag. 116; *Wüllner* l. c. pag. 416, 417 und an anderen Orten. Uebrigens führt schon die Ueberlegung, welche Herr *Mayer* am Schlusse seiner oben citirten Arbeit anstellt (man vergleiche auch *J. R. Mayer*, die Mechanik der Wärme, Stuttgart 1867, pag. 11, pag. 28—30) zu derselben Gleichung für das mechanische Wärmeaequivalent, und so ist sie z. B. hergeleitet in *Röntgen*, Grundlehren der mechanischen Wärmetheorie, Jena 1871, pag. 60.

[2]) *Joule*, über das mechanische Wärmeaequivalent. IV. Ergänzungsband zu Poggendorf Annalen pag. 601. Wüllner, l. c. pag. 318—333.