

Über das Dulong-Petit'sche Gesetz.

Von Dr. J. Stefan.

I.

Das ursprünglich von Dulong und Petit ¹⁾ aufgestellte Gesetz erhielt durch die Resultate der Untersuchungen Neumann's ²⁾, insbesondere aber Regnault's ³⁾ die Form: Die spezifischen Wärmemengen homologer Körper sind ihren Atomgewichten umgekehrt proportional. Dieses Gesetz in Verbindung mit der neueren Anschauungsweise, nach welcher freie Wärme als lebendige Kraft einer gewissen Art von Bewegung, gebundene Wärme als eine gewisse Menge von geleisteter Arbeit betrachtet wird, bildet den Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen. Es soll daher zuerst die Bedeutung des Dulong-Petit'schen Gesetzes nach der mechanischen Theorie der Wärme auseinandergesetzt werden.

Ist die in einem Körper bei irgend einer Temperatur befindliche freie Wärmemenge nichts anderes als eine gewisse Form von mechanischer Wirkungsfähigkeit nach aussen, also eine bestimmte Summe von lebendiger Kraft, deren Summanden die jedem einzelnen physikalisch kleinsten Theile des Körpers, jedem Molecule, angehörigen lebendigen Kräfte sind, so ist diese Wärmemenge W gegeben durch die Gleichung

$$W = ml + m'l' + m''l'' + \dots$$

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. X. 395. 2. sér.

²⁾ Pogg. Ann. der Physik und Chemie XXIII. 1.

³⁾ Ann. de Chim. et de Phys. LXXIII. 5, LXXVI. 129, XLVI. 257. 3. sér., auch in Pogg. Ann. LI. 44, 213, LIII. 60, 243, XCVIII. 396.

wenn mit m, m', m'', \dots die Massen der einzelnen Molecule, mit l, l', l'', \dots die ihnen zugehörigen auf die Einheit der Masse bezogenen lebendigen Kräfte bezeichnet werden.

Hat der betrachtete Körper in allen seinen Theilen dieselbe Temperatur, so muss jeder physikalisch kleinste Theil desselben, jedes Molecul nach aussen dieselbe Stosswirkung üben, es muss daher

$$m l = m' l' = m'' l'' = \dots$$

sein, das Product $m l$, d. i. die lebendige Kraft eines Moleculs ist das Mass für die Temperatur.

Sind die Molecule eines Körpers alle gleich bezüglich der Quantitäten ihrer Massen, so dass

$$m = m' = m'' = \dots,$$

so müssen auch, wenn der Körper in allen seinen Theilen dieselbe Temperatur besitzen soll, die lebendigen Kräfte der Molecule unter einander gleich sein, es müssen auch die Gleichungen

$$l = l' = l'' = \dots$$

bestehen. Ist die Anzahl der im Körper enthaltenen Molecule n , so hat man dann die im Körper enthaltene freie Wärmemenge

$$W = n m l.$$

Für einen zweiten Körper, der aus n' gleichen Moleculen besteht, von welchen jedes die Masse m' und die lebendige Kraft l' auf die Einheit der Masse bezogen besitzt, hat man die in demselben vorhandene freie Wärmemenge W' gegeben durch

$$W' = n' m' l',$$

vorausgesetzt, dass dieser Körper ebenfalls in allen seinen Theilen dieselbe Temperatur besitzt. Soll diese die gleiche sein, wie bei dem ersten Körper, so muss jedes der Molecule des zweiten Körpers dieselbe Stosswirkung nach aussen üben, welche ein Molecul des ersten Körpers übt, d. h. es muss

$$m l = m' l'$$

sein.

Wird die Temperatur in jedem dieser Körper um gleich viel erhöht und beträgt der Zuwachs der lebendigen Kraft eines Moleculs in dem einen Körper Δ , in dem andern Δ' , so muss

$$ml + \Delta = m'l' + \Delta'$$

sein, also, da

$$ml = m'l'$$

ist, muss auch

$$\Delta = \Delta'$$

sein. Nun ändern sich bei der Zunahme der lebendigen Kräfte der Molecule ihre Massen m und m' nicht, also fällt die Änderung einzig und allein auf die mit l und l' bezeichneten Grössen, d. h. man kann

$$\Delta = m\delta$$

$$\Delta' = m'\delta'$$

setzen und hat dem Obigen zu Folge

$$m\delta = m'\delta'.$$

Diese letzte Gleichung gibt folgendes Gesetz: Die Zuwächse der lebendigen Kräfte der Molecule der verschiedenen Körper, welche einer für alle gleichen Temperaturerhöhung entsprechen, sind dieselben für alle Körper.

Nehmen wir an, in der Masse der Gewichtseinheit des einen Körpers seien n , in der Masse der Gewichtseinheit des andern Körpers n' Molecule, so haben wir

$$m = \frac{1}{ng}$$

$$m' = \frac{1}{n'g}$$

wenn g die Beschleunigung der Schwere, also $\frac{1}{g}$ die Masse der Gewichtseinheit bedeutet. Nach dem früheren ist daher

$$\frac{1}{ng}\delta = \frac{1}{n'g}\delta'$$

oder

$$\frac{\delta}{n} = \frac{\delta'}{n'}$$

und darin bedeuten $\frac{1}{n}$ und $\frac{1}{n'}$ die Gewichte der einzelnen Molecule, die wir mit p und p' bezeichnen können, in Folge dessen also

$$p\delta = p'\delta'$$

haben. Beträgt der Zuwachs der Temperatur 1°C. , so ist δ der entsprechende Zuwachs der lebendigen Kraft eines Moleculs bezogen auf die Masseneinheit in dem einen, δ' dieselbe Grösse in dem zweiten Körper. Nennt man nun den Zuwachs der lebendigen Kraft in der Masseneinheit eines Körpers für den Fall, dass seine Temperatur um 1°C. wächst, seine freie specifische Wärmemenge, welche nach der mechanischen Theorie der Wärme eben in der Art defnirt werden muss, so gibt die letzte Gleichung offenbar das Gesetz: Die Producte aus den freien specifischen Wärmemengen in die Gewichte der Molecule der verschiedenen Körper sind für diese Körper unter einander gleich.

Nach der eben gegebenen Definition von freier specifischer Wärmemenge kann diese als eine verticale Linie betrachtet werden, durch welche die Masseneinheit unter der Einwirkung der Schwere fallen müsste, um am Ende derselben jene Wirkungsfähigkeit zu erhalten, die ihr durch den Zuwachs der Temperatur um 1°C. verliehen wird. Betrachtet man sodann das Gewicht eines Moleculs als eine horizontale Linie, so gibt diese mit der früheren verticalen ein Rechteck, und das vorhin ausgesprochene Gesetz besagt, dass die auf diese Weise aus den den verschiedenen Körpern angehörigen Daten construirten Rechtecke gleiche Flächeninhalte besitzen.

Sind die Gewichte der Molecule gleich oder proportional den chemischen Atomgewichten, eben so die freien specifischen Wärmemengen gleich oder proportional den gewöhnlichen specifischen Wärmemengen, so begreift das oben ausgesprochene Gesetz das Dulong'sche in sich oder, an der Berechtigung der entwickelten mechanischen Theorie festhaltend, kann man sagen: Das Dulong'sche Gesetz besteht nur in so ferne, als die Gewichte der Molecule den Atomgewichten, die freien specifischen Wärmemengen den gewöhnlichen specifischen Wärmemengen entweder gleich oder proportional

sind. Letztere Bedingung wird also nach der Erfahrung nur für jene Körper erfüllt, die einer Verwandtschaftsreihe angehören.

Auf eine ähnliche Weise kann offenbar auch das Gesetz, welches Schröder ¹⁾ und nach ihm Wöstyń ²⁾ aufgestellt haben, nach der mechanischen Theorie der Wärme gedeutet werden.

Von Betrachtungen über das Dulong'sche Gesetz, die sich auf die mechanische Theorie der Wärme stützen, ist mir nur eine Notiz von Mann ³⁾ bekannt geworden, die aber auf der falschen Annahme beruht, dass die gewöhnliche spezifische Wärmemenge proportional einer Bewegungsquantität der Atome sei.

Um das Dulong'sche Gesetz durch die Erfahrung zu bewahrenheiten (es ist zwar ursprünglich ein Erfahrungsgesetz, in der ihm jetzt gegebenen Form jedoch nicht mehr), müsste man zuerst die Gewichte der Molecul der verschiedenen Körper oder wenigstens ihnen proportionale Zahlen kennen. Solche sind nicht nothwendig die chemischen Äquivalentzahlen, auch für den Fall nicht, dass letztere wirklich die Atomgewichte geben. Denn selbst bei einem absolut einfachen Körper braucht noch nicht Molecul und Atom eines und dasselbe zu sein. Immer aber müssen die Gewichte der Molecul ganzzahlige Vielfache der Atomgewichte sein. Die von Regnault an den angegebenen Orten für die einfachen Körper angenommenen Atomgewichte haben so viel Wahrscheinlichkeit für sich, dass man sie als den Anforderungen, welche an die in's Dulong'sche Gesetz eingehenden Zahlen gestellt werden, genügend betrachten kann.

Was den zweiten Factor, die freie spezifische Wärme betrifft, so ist diese von keinem Körper als unmittelbar durch das Experiment erhalten bekannt. Nur bei den einfachen nicht liquidirbaren Gasen kann man mit grosser Approximation die gewöhnlichen spezifischen Wärmen, d. i. die bei constantem Drucke als den freien proportional betrachten, wie es die Untersuchungen von Dulong ⁴⁾ und Delarive und Marcet ⁵⁾ darthun. Die Producte aus den spezifischen Wärmen dieser Gase in ihre Atomgewichte werden daher immer

¹⁾ Pogg. Ann. LII. 269.

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. XXIII. 295. 3. sér., auch in Pogg. Ann. LXXVI. 129.

³⁾ Schlömitch's Zeitschrift für Mathematik und Physik, II. Jahrg. IV. Heft, 280.

⁴⁾ Ann. de Chim. et de Phys. XLI. 113, auch in Pogg. Ann. XVI. 435.

⁵⁾ Ann. de Chim. et de Phys. XXXV. 5. 2. sér., auch in Pogg. Ann. IX. 363.; dann aus der Bibliothéque universelle XLI. 37; in Pogg. Ann. XVI. 340.

eine und dieselbe Zahl sein, diese Zahl wird aber nicht mehr zum Vorschein kommen können, sobald man die spezifische Wärmemenge irgend eines andern Körpers mit seinem Atomgewichte multiplicirt. Denn diese spezifische Wärmemenge ist nicht seine freie spezifische Wärmemenge, und wenn sie es auch wäre, so könnte das Product aus ihr und dem Atomgewichte des betreffenden Körpers nicht die oben gedachte Zahl liefern, da zur Bestimmung dieser Zahl nicht die freie spezifische Wärmemenge der einfachen Gase genommen wurde.

Aus dem eben Gesagten geht aber hervor, dass man die freien spezifischen Wärmemengen der einfachen Gase oder allgemein nur eines einzigen Körpers kennend im Stande wäre, mit Hilfe des abgeleiteten Gesetzes die freien spezifischen Wärmemengen aller übrigen Körper zu finden. Man hätte ja eben für jeden Körper nur die bewusste Zahl durch das ihm zugehörige Atomgewicht, dieses in der oben angegebenen Bedeutung genommen, zu dividiren. Mittelst des Dulong'schen Gesetzes in der Form, in welcher es durch die Erfahrung gegeben wird, ist man dies nicht im Stande, denn nach demselben gilt das umgekehrte Verhältniss zwischen Atomgewichten und spezifischen Wärmemengen nur für homologe Körper, die constante Verhältnisszahl wechselt von Reihe zu Reihe ähnlich constituirter Körper und hat selbst innerhalb einer solchen Reihe Werthe, die so weit ungleich sind, dass diese Ungleichheiten nicht Resultate von Beobachtungsfehlern sein können. Die Ursache dieser Abweichungen liegt aber eben darin, dass man die gewöhnliche statt der freien spezifischen Wärmemenge in die Rechnung zieht. Regnault erklärte diese Abweichungen schon in seiner ersten Arbeit ¹⁾ aus dem Umstande, dass die spezifischen Wärmemengen der verschiedenen Körper nicht bei derselben Temperatur vergleichbar seien, wenn es sich um ihre Producte mit den zugehörigen Atomgewichten handelt, und dass von ihnen ausserdem noch die latenten Ausdehnungswärmen, wie er sie nennt, in Abzug gebracht werden müssten. In der letzten Arbeit ²⁾ formulirt er diese Ansicht noch genauer, indem er sagt, dass bei der Bestimmung der spezifischen Wärmemenge nicht nur die zur Temperaturerhöhung verwendete Wärmemenge, sondern auch diejenige, welche zur Ausdehnung und

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. LXXIII. 3. 2. sér.

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. XLVI. 257. 3. sér.

zu molecularen Veränderungen, die mit der Temperaturerhöhung verbunden sind, gefunden werde, während doch nur die erste, die zur Temperaturerhöhung verwendete in Rechnung gezogen werden sollte. Der Grund, warum das Product aus Atomgewicht in die gewöhnliche specifische Wärmemenge für chemisch homologe Körper nahezu constant ist, liegt dann offenbar nur darin, dass die chemisch homologen Körper nahezu auch molecular-physikalisch homolog sind.

Die Bestimmung der freien specifischen Wärmemenge, d. i. derjenigen, die zur Temperaturerhöhung verwendet wird, aus der gewöhnlichen mit Zuhilfenahme der mechanischen Theorie der Wärme, bildet den Inhalt der nächstfolgenden Betrachtungen.

II.

Man kann ähnlich, wie es Clausius¹⁾ gethan, die Wärmemenge Q , welche der Gewichtseinheit eines Körpers zugeführt werden muss, um ihn aus einem Zustande von bestimmter Temperatur und innerer Beschaffenheit in einen andern überzuführen, als aus zwei Theilen zusammengesetzt betrachten:

1. aus derjenigen Wärmemenge U , die zur Temperaturerhöhung verwendet wird;

2. aus derjenigen Wärmemenge, die zur Leistung von Arbeit bei der Ausdehnung des Körpers und Veränderung seiner inneren Beschaffenheit verwendet wird. Ist die Grösse dieser Arbeit W , das mechanische Äquivalent der Wärmemengeneinheit A , so hat man zu Folge dem Gesagten

$$Q = U + \frac{W}{A} \dots \dots \dots (1)$$

Wird durch Zufuhr von neuer Wärmemenge Q vergrössert um dQ , so ist, wenn dU und dW die zugehörigen Zuwächse von U und W bedeuten,

$$dQ = dU + \frac{dW}{A} \dots \dots \dots (2)$$

Wurde durch diese neue Zufuhr der Wärmemenge die Temperatur um 1°C . erhöht, war die Temperatur vor dieser Zufuhr 0°C ., so bedeutet dQ nichts anderes als die gewöhnliche, dU die freie

¹⁾ Pogg. Ann. XCH. 481.

specifische Wärmemenge. Letztere wird daher aus der Gleichung (2) erhalten werden können, sobald es gelingt die Grösse

$$\frac{dW}{A}$$

auszuwerthen, oder, da A als bekannt angenommen werden kann, sobald es gelingt die mit der Temperaturerhöhung um 1°C . verbundene Arbeit, welche von einem Theil der zugeführten Wärme geleistet werden musste, zu bestimmen.

Man kann nun annehmen, dass wir diese Arbeitsgrösse bei den einfachen Gasen mit grosser Approximation anzugeben im Stande sind. Beim Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffgase scheint nämlich bei der Temperaturerhöhung keinerlei innere Veränderung vorzugehen, ausser dass diese bei der Temperaturerhöhung sich ausdehnen, wenn sie sich ausdehnen können. Ist dies letztere der Fall, geschieht die Erwärmung bei constantem Druck, so besteht die zu leistende Arbeit in nichts anderem als in der Hebung des auf dem Gase lastenden Druckes um eine Grösse, welche durch die Volumszunahme bestimmt ist. Geschieht aber die Erwärmung bei constantem Volumen, so ist die daraus gerechnete specifische Wärmemenge, wenn sie durch den Versuch bestimmt werden könnte, mit grosser Approximation gleich der freien specifischen Wärmemenge, und sie ist dieser absolut gleich für den Fall, dass bei der Erwärmung eines der genannten Gase wirklich gar keine innere Arbeit verrichtet wird.

Denkt man sich nun das Gas in einem Gefässe von dem Querschnitt 1, das durch einen beweglichen Stempel geschlossen ist, welcher den vorhandenen äusseren Druck, z. B. den der Atmosphäre mit eingerechnet, auf das Gas den constanten Druck p ausübt, so ist

$$dW = p dv$$

wenn dv den Zuwachs des Volumens der Gewichtseinheit des Gases ausdrückt. Die Gleichung (2) geht daher über in

$$dQ = dU + \frac{p dv}{A} \dots \dots \dots (3)$$

oder wenn man die gewöhnliche specifische Wärmemenge mit C , die freie specifische Wärmemenge mit c bezeichnet,

$$C = c + \frac{p dv}{A} \dots \dots \dots (4)$$

Das Volumen v der Gewichtseinheit des Gases ist aber gegeben durch

$$v = \frac{1}{s}$$

wenn s das spezifische Gewicht des Gases bedeutet. Ist daher α der kubische Ausdehnungscoefficient des Gases in dem betrachteten Zustande, so wird

$$dv = \frac{\alpha}{s}$$

und die Gleichung (4) geht über in

$$C = c + \frac{p\alpha}{As} \dots \dots \dots (5)$$

woraus man unmittelbar die freie spezifische Wärmemenge

$$c = C - \frac{p\alpha}{As} \dots \dots \dots (6)$$

erhält.

Bezeichnet man mit σ das Gewicht der Volumeneinheit trockener atmosphärischer Luft bei dem Drucke p , den wir gleich dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 Millim. setzen wollen, und bei der Temperatur 0°C . mit δ die Dichte des betrachteten Gases unter demselben Drucke und bei der nämlichen Temperatur die Dichte der Luft als Einheit angenommen, so ist

$$s = \sigma\delta$$

also

$$C - c = \frac{p\alpha}{A\sigma\delta} \dots \dots \dots (7)$$

Nimmt man nun den Meter als Längen- das Kilogramm als Gewichtseinheit, so ist ¹⁾

$p =$	10330	Kilogramm
$\sigma =$	1.29366	„
$A =$	424	Kilogramm
$\alpha =$	0.003665	

¹⁾ Die auf die Gase bezüglichen Zahlen sind den Tabellen in Bunsen's gasometrischen Methoden entnommen.

Aus diesen Daten folgt für die atmosphärische Luft, für welche $\delta = 1$ ist,

$$C - c = 0.069022.$$

Zur Bestimmung der Fehler in diesem Resultate, welche herühren von Fehlern in den Daten α , A , σ , hat man die folgenden Zahlen:

Fehlercoefficient zu	$d\alpha =$	18.8328
„	„ $dA =$	— 0.00016279
„	„ $d\sigma =$	— 0.053354.

Darin bedeuten $d\alpha$, dA , $d\sigma$ die Fehler der Daten α , A , σ , in dem Sinne genommen, dass die unrichtige Zahl von der richtigen subtrahirt den Fehler gibt. Diese Fehler sind mit den obenstehenden Coefficienten zu multipliciren und zu dem Werthe von $C - c$ als Correction hinzuzufügen.

Nehmen wir an, in α sei bereits die fünfte Decimalstelle um eine Einheit fehlerhaft, der angenommene Werth von A sei um die Einheit von dem wahren verschieden und bei σ betrage der Fehler ebenfalls eine Einheit in der vierten Decimale, so sind die zu $C - c$ hinzuzugebenden Correctionen

$$\begin{aligned} & 0.000188 \\ & - 0.000163 \\ & - 0.000005 \end{aligned}$$

für den Fall, dass alle Werthe, die in die Rechnung eingingen, zu klein angenommen wurden. Wäre aber der angenommene Ausdehnungscoefficient zu gross um eine Einheit in der fünften Decimalstelle, so wäre auch die erste dieser drei Zahlen negativ und man hätte bei dem Werthe von $C - c$ die Correction

$$- 0.000356$$

anzubringen.

Die beispielsweise angegebenen Fehler sind wahrscheinlich zu gross, jedoch nicht ausser den Grenzen der Möglichkeit, man kann daher in dem gefundenen Werthe für $C - c$ nur die drei ersten Decimalstellen als durch die angestellte Rechnung vollkommen sicher gegeben betrachten.

Die spezifische Wärmemenge der atmosphärischen Luft bei constantem Druck ist unter den angegebenen Verhältnissen

$$C = 0.2370,$$

folglich

$$c = 0.1680$$

und in dem Werthe von c sind die drei ersten Decimalstellen vollkommen sicher. Aus diesen zwei Werthen folgt

$$\frac{C}{c} = 1.410.$$

Dulong ¹⁾ erschloss aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der Luft mit Zugrundelegung der Laplace'schen Theorie das Verhältniss der beiden Wärmecapacitäten

$$\frac{C}{c} = 1.421.$$

Anstatt einer Discussion, welche von diesen zwei Zahlen mehr Anspruch auf Richtigkeit besitzt, füge ich nur Folgendes bei. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der atmosphärischen Luft bei 0° C. und 760 Millim. Barometerstand berechnet sich nach der Newton'schen Formel zu

$$279.96 \text{ Meter}$$

wenn man nach den Versuchen Regnault's das Verhältniss zwischen der Dichte des Quecksilbers und der Luft unter den oben angegebenen Verhältnissen

$$10517$$

setzt. Multiplicirt man die nach der Newton'schen Formel gerechnete Schallgeschwindigkeit mit den Quadratwurzeln aus den Verhältnisszahlen der specifischen Wärmen, so erhält man in dem einen Falle, die Verhältnisszahl 1.410 gebrauchend,

$$332.44 \text{ Meter},$$

in dem andern Falle, die Verhältnisszahl 1.421 gebrauchend,

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. XLI. 113, auch in Pogg. Ann. XVI. 438.

333·74 Meter

als Grösse der Schallgeschwindigkeit in der Luft, also Zahlen, die von einander wenig abweichen. Die wirklich vorgenommenen Messungen gaben nach der Zusammenstellung Mousson's in seinem Lehrbuche der Physik folgende Zahlen:

- 332·9 (Lacaille 1738),
 333·7 (Benzenberg 1809),
 331·0 (Goldingham 1821),
 330·8 (Arago 1822),
 332·9 (Stampfer 1822),
 332·5 (Moll und van Beck 1823),
 332·4 (Bravais und Martin 1844).

Zur Berechnung der Grösse $C-c$ für die drei einfachen Gase: Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, kommen ausser den schon bei der atmosphärischen Luft angegebenen Daten noch die Dichtigkeiten dieser Gase in Anwendung. Diese sind für

Sauerstoff	1·10561
Stickstoff	0·97134
Wasserstoff	0·06927

und die Werthe von $C-c$ werden für

Sauerstoff	0·065356
Stickstoff	0·071058
Wasserstoff	0·99642

Die folgende Tabelle dient zur Bestimmung der Fehler in diesem Resultate.

Fehlercoefficienten

für	zu $d\alpha$	zu dA	zu ds
Sauerstoff	17·8323	— 0·00015414	— 0·047836
Stickstoff	19·3884	— 0·00016759	— 0·071191
Wasserstoff	271·875	— 0·0023500	— 11·1193

Die gewöhnlichen specifischen Wärmemengen für diese drei Gase sind der Reihe nach

$$0.2182 \quad , \quad 0.2440 \quad , \quad 3.4046,$$

also erhält man für

	c	$\frac{c}{c}$
Sauerstoff	0.1529	1.426
Stickstoff	0.1730	1.410
Wasserstoff	2.4082	1.413

worin c und $\frac{C}{c}$ die ihnen früher gegebenen Bedeutungen haben.

Von diesen Zahlen sind, wie aus der Tabelle der Fehlercoefficienten hervorgeht, die für das Wasserstoffgas erhaltenen Daten die unsichersten. Nimmt man an, die Zahlenwerthe der Fehler des Ausdehnungscoefficienten, des mechanischen Äquivalentes der Wärme, des specifischen Gewichtes des Wasserstoffgases seien

$$0.00001 \quad , \quad 1 \quad , \quad 0.0001$$

so sind die dazu gehörigen Fehler in $C-c$ ihren Zahlenwerthen nach

$$0.00271 \quad , \quad 0.00235 \quad , \quad 0.00110$$

und der Gesamtfehler könnte im ungünstigsten Falle

$$0.00616$$

betragen, also selbst noch die zweite Decimalstelle alteriren.

Nimmt man nun die gerechneten specifischen Wärmemengen bei constantem Volumen für Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, multiplicirt sie mit den Atomgewichten dieser drei Gase, also mit den Zahlen

$$8 \quad , \quad 7 \quad , \quad 0.5,$$

so sollten die erhaltenen Producte nach dem Dulong'schen Gesetze unter einander gleich sein, wenn freie specifische Wärmemenge mit dieser bei constantem Volumen identisch ist. Diese drei Producte sind für

Sauerstoff	1.2232
Stickstoff	1.2110
Wasserstoff	1.2041.

Diese Zahlen weichen bereits in der zweiten Decimale von einander ab, wenn auch nur unbedeutend. Nimmt man aber die oben angegebenen möglichen Fehlerwerthe für alle drei Gase als bestehend an, so würden durch dieselben nur Unterschiede in den dritten Decimalstellen erklärt. Zudem ist ein so grosser Fehler im Ausdehnungscoefficienten, welcher den grössten Einfluss ausübt, nur beim Wasserstoffgase annehmbar, für welches Magnus den Ausdehnungscoefficienten

$$0.0036556$$

fand. Es ist daher wohl wahrscheinlich, dass die für das Wasserstoffgas gefundene Zahl zu klein sei, aber die grosse Abweichung ist nicht erklärt.

Die Richtigkeit der Atomgewichte und des aufgestellten Gesetzes für die freien specifischen Wärmemengen festhaltend, kann man nur mehr folgende Erklärung für die Abweichungen geben: Die freie specifische Wärmemenge der einfachen Gase ist nicht identisch mit der specifischen Wärmemenge, bei constantem Volumen oder bei der Erwärmung der Gase wird auch innere Arbeit geleistet. Diese innere Arbeit müsste dann etwa $\frac{1}{32}$ der äusseren betragen, falls sie die Abweichungen erklären sollte, und würde weniger darin zu suchen sein, dass eine Anziehung zwischen den einzelnen Gasmoleculen zu überwinden sei, als vielmehr darin, dass innerhalb der Molecule selbst gegen Anziehungen zwischen den Atomen gekämpft werde. Diese innere Arbeit würde daher nur geleistet werden bei der Ausdehnung eines Gases in Folge von Temperaturerhöhung, nicht bei der Ausdehnung desselben ohne letztere, und würde grösser sein bei Sauerstoff, am kleinsten bei Wasserstoff.

Clausius bemerkt über die innere Arbeit 1): Es ist That- sache, „dass bei der Ausdehnung eines permanenten Gases keine innere Arbeit gethan wird, oder wenigstens eine solche, die im Verhältniss zur äusseren Arbeit, welche das Gas bei der Überwindung des Gegendruckes thun kann, sehr klein ist. Dass dieses der Fall sein muss, habe ich schon in meiner ersten Abhandlung über die mechanische Wärmetheorie 2) aus dem sonstigen Verhalten der

1) Pogg. Ann. CV. 256.

2) Pogg. Ann. LXXIX. 392.

permanenten Gase geschlossen, und später ist dasselbe durch Versuche von Regnault und besonders durch die schönen Untersuchungen von W. Thomson und Joule ¹⁾ vollkommen bestätigt, so dass es jetzt als eine feststehende Thatsache zu betrachten ist. Aus dieser Kleinheit der inneren Arbeit im Vergleich zur äusseren folgt weiter mit Nothwendigkeit, dass die Kräfte, welche die Molecule in ihren mittleren Entfernungen auf einander ausüben, gegen diejenigen, welche nöthig sein würden um daraus die Expansivkraft des Gases zu erklären, sehr klein sein müssen. Ausserdem ist noch ein anderer Umstand wohl zu beachten. Die geringe innere Arbeit, welche nach den Versuchen von Thomson und Joule stattfindet, ist von der Art, dass man daraus schliessen muss, dass die kleinen Kräfte, welche die Molecule in ihren mittleren Entfernungen auf einander ausüben, nicht Abstossungen, sondern Anziehungen sind.

Damit steht aber die angegebene Grösse für die innere Arbeit als zu bedeutend nicht im nothwendigen Widerspruche, so bald diese Arbeit nicht in der Überwindung intermolecularer, sondern vielmehr intramolecularer Widerstände bestehend gedacht wird, also sowohl bei Erwärmung eines Gases bei constantem Drucke, als auch bei constantem Volumen geleistet werden muss, wenn vielleicht auch nicht in absolut gleichem Masse. Diese innere Arbeit nimmt aber weder auf die Resultate der angezogenen Untersuchungen von Clausius noch auf die Resultate der Experimente einen Einfluss.

Da zwischen den specifischen Wärmemengen bei constantem Drucke und bei constantem Volumen für die einfachen Gase ein nahezu unveränderliches Verhältniss besteht, so müssen auch die Producte aus den ersteren specifischen Wärmemengen in die Atomgewichte nahezu immer dieselbe Zahl liefern. Diese Producte sind für

Sauerstoff	1·7456
Stickstoff	1·7080
Wasserstoff	1·7023

unter einander also viel mehr abweichend, als die Producte aus den Atomgewichten und den specifischen Wärmemengen bei constantem Volumen.

¹⁾ London Phil. Transact. Vol. 143 and 144 for the years 1853 and 1854.

Der Satz, dass das Verhältniss zwischen den beiden specifischen Wärmemengen constant sei für die einfachen Gase, lässt sich auch aus dem corrigirten Dulong'schen Gesetze ableiten. Bedeuten m und m' die Atomgewichte von zweien der Gase, c und c' die specifischen Wärmemengen bei constantem Volumen gleichgenommen den freien specifischen Wärmemengen, so ist

$$m c = m' c'.$$

Ist s das specifische Gewicht des einen Gases, s' das des anderen, und die Anzahl der Atome in jedem Gase bei gleichem Volumen, gleichem Drucke und gleicher Temperatur dieselbe, etwa n , so ist

$$m = \frac{s}{n}$$

$$m' = \frac{s'}{n}$$

folglich ist auch

$$s c = s' c'$$

d. h. die specifischen Wärmemengen bei constantem Volumen auf gleiche Volumina bezogen sind für die in Rede stehenden Gase gleich. Haben die betrachteten Gase gleiche Ausdehnungscoefficienten α und α' , so hat man auch

$$\frac{s c}{\alpha} = \frac{s' c'}{\alpha'}$$

und wenn p und A dieselben Grössen bedeuten, wie vorhin

$$\frac{p \alpha}{A s c} = \frac{p \alpha'}{A s' c'}.$$

Nun ist nach dem Früheren, wenn C und C' die specifischen Wärmemengen bei constantem Drucke bedeuten

$$\frac{p \alpha}{A s c} = \frac{C}{c} - 1$$

$$\frac{p \alpha'}{A s' c'} = \frac{C'}{c'} - 1$$

also ist auch

$$\frac{C}{c} = \frac{C'}{c'}$$

jedoch nur unter der Voraussetzung, dass die Ausdehnungscoefficienten für die betrachteten Gase unter einander gleich sind.

III.

So wie die einem Gase, so wird auch die einem festen Körper zugeführte Wärmemenge nicht bloß zu dessen Temperaturerhöhung, sondern auch zur Leistung von Arbeit verwendet, welche Arbeit theils eine innere, theils eine äussere, und Folge der Ausdehnung des Körpers ist, welche immer mit der Temperaturerhöhung verbunden auftritt. Die innere Arbeit besteht in der Überwindung der Kräfte, mit welchen die einzelnen Theilchen des festen Körpers ihre relativen Lagen zu behaupten streben, wobei vielleicht diese einzelnen Theilchen in letzter Instanz nicht bloß als Molecule, sondern sogar als Theile dieser Molecule zu betrachten sein werden. Die äussere Arbeit besteht in der Fortschiebung des äusseren Druckes, der auf dem Körper lastet, um die Ausdehnungsgrösse des letzteren. Die Versuche über die Grösse der Kräfte, welche eine Deformation eines festen Körpers hervorzubringen im Stande sind, welche also auch ein Mass für die dieser Deformation entgegenwirkenden Kräfte sind, zeigen nun, dass der Druck der Atmosphäre fast verschwindend sei gegen jene Druckkräfte, die eine merkliche Deformation eines festen Körpers hervorzubringen im Stande sind. Besonders ist dies der Fall für jene festen Körper, die in dem Folgenden einzig und allein zur Betrachtung kommen werden: die Metalle. Man kann daher bei der Bestimmung der Arbeit, welche die Wärme bei Ausdehnung eines Metalles zu leisten hat, lediglich als eine innere betrachten, zudem die Correction wegen der vernachlässigten äusseren Arbeit immer leicht angebracht werden kann, wenn diese Correction je erspriesslich sein sollte.

Um zuerst einen analytischen Ausdruck für die innere Arbeit zu erhalten, kann man wohl folgende Betrachtung anstellen:

Wird ein fester Körper von allen Seiten gleichmässig gedrückt, so dass der Druck auf jedes Stückchen seiner Oberfläche, welches gleich der Flächeneinheit ist, die Einheit des Druckes beträgt, so vermindert sich das Volumen des Körpers dergestalt, dass derselbe fortwährend eine seiner ursprünglichen ähnliche Form beibehält. Diese Volumsänderung kann man ausdrücken durch das Product:

$$Va$$

worin V das Volumen des Körpers und a dann offenbar die Contraction der Volumeneinheit dieses selben Körpers bedeutet unter Einwirkung des angegebenen Druckes.

Beträgt die Intensität des auf den Körper ausgeübten Druckes, auf die Flächeneinheit bezogen, P , so ist die Volumsverminderung nach dem einfachen Elasticitätsgesetze gegeben durch

$$aPV.$$

Bezeichnet man das Volumen des Körpers nach dieser Deformation mit V' , so ist

$$V - V' = aPV$$

und daraus findet man die Druckgrösse P , welche einer gegebenen Volumsverminderung $V - V'$ entspricht:

$$P = \frac{V - V'}{aV} \dots \dots \dots (8)$$

Denkt man sich das einfache Elasticitätsgesetz, welche die Proportionalität der Deformation und der sie bewirkenden Kraft ausspricht, als gültig für alle noch so grossen Deformationen, so folgt aus (8) für die Intensität desjenigen Druckes, der das Volumen eines Körpers bis zum vollständigen Verschwinden zu vermindern im Stande wäre, für welchen Fall also

$$V' = 0$$

würde, der Werth

$$P = \frac{1}{a} = E \dots \dots \dots (9)$$

Es drückt also $\frac{1}{a}$ den Druck aus, der auf einen Körper wirken müsste, um sein Volumen bis auf Null zu reduciren, und man kann diese Grösse den kubischen Elasticitätscoefficienten der Substanz nennen, aus welcher der betrachtete feste Körper besteht, und von diesem den gewöhnlichen Elasticitätscoefficienten als den linearen unterscheiden.

Leistet der Körper gegen eine nach allen Seiten gleichmässige Volumsänderung immer denselben Widerstand, mag die Volumsände-

rung eine Verminderung oder Vermehrung sein, so gibt der kubische Elasticitätseoefficient auch den Zug an, ebenfalls bezogen auf die Flächeneinheit, der auf den Körper von allen Seiten gleichmässig wirken müsste, damit sich sein Volumen verdoppele, welche Definition des kubischen Elasticitätseoefficienten in vollkommenem Einklange steht mit der gewöhnlich gebräuchlichen Definition des linearen Elasticitätseoefficienten.

So lange die durch die Deformation des festen Körpers der dieser entgegenwirkende Widerstand oder die durch die Deformation geweckte elastische Kraft direct proportional der Deformation selbst bleibt, kann man, die Deformationsgrössen als Abscissen betrachtend, die ihnen entsprechenden elastischen Kräfte als Ordinaten ansehen, diese Ordinaten werden dann zu einer geraden Linie gehören, die durch den Anfangspunkt der Abscissen geht. Die äusserste der Ordinaten, die dem Endwerthe der Deformation entspricht, wird dann die elastische Kraft angeben, welche der äusseren Kraft, durch welche die Volumsänderung herbeigeführt wurde, das Gleichgewicht hält, ihr selbst also gleich ist. Die angenommene Abscissenaxe, die gerade Linie, deren Ordinaten die elastischen Kräfte sind, und die der schliesslichen elastischen Kraft entsprechende Ordinate bilden offenbar ein rechtwinkeliges Dreieck, dessen zwei Katheten gegeben sind durch die Volumsänderung und die drückende Kraft, also etwa durch

$$V - V' \text{ und } P.$$

Der Flächeninhalt dieses Dreieckes, der mit \mathfrak{A} bezeichnet werden mag, ist gegeben durch

$$\mathfrak{A} = \frac{P(V - V')}{2} \dots \dots \dots (10)$$

und bedeutet nichts anderes als die während der Deformation des Körpers entwickelte innere Arbeit der elastischen Kräfte.

Führt man in die letzte Formel den Werth von P aus der Gleichung (8), so hat man für diese innere Arbeit noch folgende Formel:

$$\mathfrak{A} = \frac{(V - V')^2}{2\alpha V}$$

oder wenn man für $\frac{1}{\alpha}$ die ihm in der Gleichung (9) gleichgesetzte Grösse E setzt,

$$\mathfrak{A} = \frac{E(V-V')^2}{2V} \dots \dots \dots (11)$$

Die innere Arbeit, welche entwickelt wird bei einer Deformation des Körpers, bei der sein Volumen entweder verschwindet oder verdoppelt wird, sei L , und es folgt aus der vorstehenden Gleichung

$$L = \frac{EV}{2} \dots \dots \dots (12)$$

Man kann offenbar L auch als die innere Arbeit betrachten, welche geleistet würde, falls das Volumen eines Körpers durch äussere Zugkräfte von Null an bis V vergrössert würde, abgesehen davon, dass dieser Fall in der Natur nicht vorkommen kann und auch das einfache Elasticitätsgesetz nicht über gewisse Grenzen hinaus gültig ist.

Die Ausdehnung eines Körpers bei der Temperaturerhöhung geht dergestalt vor sich, dass die Zunahme des Volumens direct proportional ist der Temperaturzunahme, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen. Bezeichnet V das Volumen eines Körpers bei der Temperatur des schmelzenden Eises, θ seinen kubischen Ausdehnungscoëfficienten, so ist sein Volumen V' bei einer Temperatur von t Thermometergraden gegeben durch die Formel

$$V' = V(1 + \theta t).$$

Denkt man sich das Ausdehnungsgesetz fortwährend gültig, so muss, wenn man dem t immer grössere und grössere absolute Werthe ertheilt und diese dann mit dem negativen Vorzeichen behaftet, einmal

$$1 = \theta t$$

werden, woraus man

$$t = \frac{1}{\theta}$$

findet. Für diesen Werth der Temperatur, also für $-t^0$, müsste offenbar der betrachtete Körper das Volumen Null besitzen. Dieser Temperaturwerth kann also als der imaginäre absolute Nullpunkt der Temperatur betrachtet werden, imaginär desshalb, weil, den Fall selbst angenommen, dass es einen absoluten Nullpunkt der Temperatur gäbe, der obige mit diesem nicht zusammenfielen, denn

das angenommene Ausdehnungsgesetz gilt nicht fortwährend für alle Änderungen in Temperatur und Volumen. Offenbar ist der imaginäre absolute Nullpunkt der Temperatur ein anderer für jeden anderen Körper.

Denkt man sich jetzt einen festen Körper in diesem imaginären Zustande der Nulltemperatur und des Nullvolumens, so kann er durch Zufuhr von Wärme endlich in den Zustand gebracht werden, in welchem er die Temperatur des schmelzenden Eises und ein dieser Temperatur entsprechendes Volumen V besitzt. Die zugeführte Wärmemenge wurde zu doppeltem Dienst verwendet, erstens zur Erhöhung der Temperatur, zweitens zur Verrichtung von Arbeit, die bei der Ausdehnung des Körpers zur Überwindung der entgegenwirkenden elastischen Kräfte geleistet werden musste. Nennt man diese Arbeit L , die zu dieser Temperaturerhöhung verwendete Wärmemenge U , die totale zugeführte Wärmemenge Q , so hat man offenbar

$$Q = U + \frac{L}{A} \dots \dots \dots (13)$$

unter A das mechanische Äquivalent der Wärmemengeneinheit verstanden. Dabei ist offenbar die äussere Arbeit und jene innere, welche vielleicht die Ausdehnung eines Körpers durch Wärme von der Ausdehnung durch Zugkräfte unterscheidet, man könnte sie innere Atomarbeit nennen, unberücksichtigt gelassen. Bedeutet also L blos die innere Moleculararbeit, so kann man den Werth dieser Grösse nach Formel (12) darstellen, und die vorstehende Gleichung geht, wenn E den kubischen Elasticitätscoefficienten des betrachteten Körpers, V sein Volumen bei der Temperatur des schmelzenden Eises bedeutet, über in folgende:

$$Q = U + \frac{EV}{2A} \dots \dots \dots (14)$$

Beide Gleichungen (13) und (14) sind falsch in so ferne, als Q nicht die in dem betrachteten Körper bei der angegebenen Temperatur wirklich befindliche Wärmemenge darstellt, in so ferne als auch U nicht die wirkliche freie Wärmemenge und das nach Formel (12) bestimmte L nicht die wirklich geleistete Arbeit ausdrücken. Denn die angewendeten Gesetze der Ausdehnung durch Wärme und der Elasticität gelten nicht unbedingt, sondern gelten nur für verhältniss-

mässig sehr kleine Änderungen der Temperatur und des Volumens, sie gelten nur innerhalb bestimmter Grenzen.

Gibt man aber den Grössen Q , U , L oder V andere Bedeutungen, betrachtet sie nämlich nur als Zuwächse der Wärmemengen und der Arbeit oder des Volumens, die geringen Zuwächsen der Temperatur entsprechen, so kann man die erwähnten Gleichungen als brauchbar annehmen und etwa die Gleichung (14) folgendermassen schreiben:

$$dQ = dU + \frac{E dV}{2A} \quad (15)$$

unter dQ , dU , dV die Zuwächse von Q , U und V verstanden, die einem bestimmten Zuwachse der Temperatur entsprechen. Beträgt der Zuwachs der Temperatur 1°C ., hat der Körper bei der angenommenen Temperatur des schmelzenden Eises das Volumen Eins, so bedeutet dQ die gewöhnliche, dU die freie spezifische Wärmemenge auf die Volumeneinheit bezogen, dV ist dann der kubische Ausdehnungscoefficient des betrachteten Körpers.

Bezeichnet man die gewöhnliche spezifische Wärmemenge des Körpers mit C , die freie mit c , beide auf die Gewichtseinheit bezogen, bedeutet ferner s das spezifische Gewicht des Körpers, so ist

$$dQ = sC$$

$$dU = sc$$

Führt man noch für den kubischen Ausdehnungscoefficienten das Zeichen θ ein, so geht die Gleichung (15) über in

$$sC = sc + \frac{E\theta}{2A}$$

oder in

$$C - c = \frac{E\theta}{2sA} \quad (16)$$

Offenbar könnte man mittelst dieser Gleichung c , also die freie spezifische Wärmemenge eines Körpers bestimmen, sobald die übrigen in der Gleichung vorkommenden Grössen für denselben gegeben wären. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn es mangeln bis jetzt noch experimentelle Bestimmungen des kubischen Elasticitätscoefficienten, mit Ausnahme von ein paar Körpern, oder es mangeln die theoretischen

Entwickelungen, welche aus schon gemachten Versuchen, in deren Daten vielleicht der kubische Elasticitätscoefficient steckt, diesen letzteren abzuleiten lehren würden. Es könnte daher vorstehende Gleichung ein Mittel zur Bestimmung desselben liefern, sobald es gelänge, die freie specifische Wärmemenge zu bestimmen.

Das Gesetz der freien specifischen Wärmemengen ermöglicht aber die Erfüllung der gestellten Forderung. Ist nämlich das Product aus der freien specifischen Wärmemenge in das Atomgewicht constant für alle Körper, so genügt es, dieses Product für einen Körper zu kennen, um mittelst des Atomgewichtes irgend eines andern daraus die freie specifische Wärmemenge dieses Körpers zu finden. Nimmt man daher an, dass das Mittel aus den oben für Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff erhaltenen Zahlen, nämlich

$$1.2128$$

der wahre Werth des in Rede stehenden Productes sei, dass die Atomgewichte für die zunächst zu untersuchenden Metalle die in der ersten Columnne der folgenden Tafel stehenden Zahlen sind, so erhält man für die freien specifischen Wärmemengen dieser Metalle die in der zweiten Columnne stehenden Zahlen.

	<i>m</i>	<i>c</i>	<i>C</i>
Blei	104	0.01166	0.03140
Gold.	99.5	0.01218	0.03244
Silber.	54	0.02246	0.05701
Kupfer	32	0.03790	0.09515
Platin.	99	0.01225	0.03243
Eisen	28	0.04331	0.11379

In der dritten Columnne unter *C* stehen die gewöhnlichen specifischen Wärmemengen, wie sie von Regnault bestimmt worden sind. Die Formel (16) kann also jetzt zur Bestimmung des kubischen Elasticitätscoefficienten dienen, und dieser wird gegeben sein durch

$$E = \frac{2(C - c) s A}{\theta} (17)$$

Um diesen auf dieselben Masseinheiten zu beziehen, welche den Werthen des gewöhnlichen Elasticitätscoefficienten zu Grunde liegen,

nämlich der Millimeter als Längen-, das Kilogramm als Gewichtseinheit, müssen noch die in der obigen Formel stehenden Grössen auf diese Masse reducirt werden.

Die gewöhnliche Zahl für das specifische Gewicht eines Körpers gibt das Gewicht eines Kubikcentimeters desselben in Grammen an. Bezeichnet man diese Zahl mit σ , so ist s , weil das Gewicht eines Kubikmillimeters in Kilogrammen darstellend, gegeben durch

$$s = \frac{\sigma}{1000 \cdot 1000}$$

Das mechanische Äquivalent der Wärmemengeneinheit angenommen zu 424 Kilogrammter, ist in obiger Formel zu ersetzen durch

$$424000 \text{ Kilogrammmillim.}$$

und somit hat man zur Berechnung von E

$$E = \frac{424(C-c)\sigma}{500\theta}$$

und E bedeutet sodann einen Druck auf ein Quadratmillimeter in Kilogrammen.

Die folgende Tabelle enthält die zu den Berechnungen von E für die bezeichneten Metalle verwendeten Daten und die aus ihnen erhaltenen Werthe von E selbst.

	$c-c$	σ	θ	E
Blei	0·01974	11·169	0·000085449	2186
Gold	0·02026	18·514	0·000046830	6792
Silber	0·03455	10·369	0·000057291	5303
Kupfer	0·03725	8·933	0·000051519	8418
Platin	0·02018	21·275	0·000026526	13725
Eisen	0·07048	7·748	0·000035463	13058

Die Werthe von σ beziehen sich auf gehämmerte und ausgezogene Metalle, wie sie Wertheim in seinen Untersuchungen über die Elasticität der Metalle ¹⁾ mittheilt. Die Werthe von θ sind für

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. XII. 385. 3. sér., auch in Pogg. Ann. Ergänzungsband II. 1.

die vier ersten Metalle nach Laplace und Lavoisier, die für Platin und Eisen nach Dulong und Petit den Tabellen in Müller's Lehrbuch der Physik und Meteorologie entnommen.

Schon der Umstand, dass die einzelnen Daten zur Bestimmung des kubischen Elasticitätscoefficienten von verschiedenen Autoren hergenommen werden mussten, die auch mit verschiedenen Metallsorten gearbeitet haben, nöthiget, die erhaltenen Zahlen nicht als genau, sondern nur als beiläufig richtig anzusehen. Hier genügt es, wenn sie nur zeigen, dass aus den angestellten Betrachtungen nichts Widersinniges folge. Zu diesem Behufe sind noch die folgenden Bemerkungen hinzugefügt:

Die linearen Elasticitätscoefficienten sind für die bezeichneten Metalle aus den schon angeführten Untersuchungen Wertheim's bekannt und in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Gehämmert und ausgezogen	Gehämmert, ausge- zogen und angelassen	Gegossen
Blei	1803	1727	1775
Gold	8131	5584	—
Silber	7357	7145	—
Kupfer	12449	10519	—
Platin	17044	15518	—
Eisen	20972	20794	—

Nach der allgemeinen Theorie der Elasticität, wie sie von Cauchy¹⁾ und neuerdings von Lamé²⁾ gegeben worden ist, drückt man den kubischen und linearen Elasticitätscoefficienten durch zwei Constanten aus, welche durch die Theorie selbst strenge genommen nicht bestimmt werden können. Bezeichnet man nach Lamé diese zwei Constanten mit λ und μ , den kubischen Ausdehnungscoefficienten mit E , den linearen mit F , so hat man³⁾

$$E = \frac{3\lambda + 2\mu}{3}$$

$$F = \frac{(3\lambda + 2\mu)\mu}{\lambda + \mu}.$$

1) Exercices de Mathématiques, année III, IV, V.

2) Leçons sur la théorie mathém. de l'élast. des corps solides. Paris. Bachelier. 1832

3) Leçons etc. p. 74.

Nimmt man aus den Wertheim'schen Untersuchungen die Werthe von F , welche für die gehämmerten und ausgezogenen Metalle gelten, so lassen sich λ und μ mittelst der früher erhaltenen Werthe von E berechnen nach den Formeln

$$\lambda = E - \frac{2}{3} \mu$$

$$\mu = \frac{3EF}{9E - F}.$$

Die so erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	λ	μ	$\frac{\lambda}{\mu}$
Blei	1775	617	2·89
Gold	4708	3126	1·49
Silber	3370	2899	1·16
Kupfer	5108	4965	1·02
Platin	9331	6591	1·41
Eisen	7385	8509	0·86

Nach der Poisson'schen Theorie ¹⁾ der Elasticität soll

$$\lambda = \mu$$

also

$$E = \frac{2}{3} F$$

sein. Wertheim ²⁾ hingegen schloss aus Versuchen, die er mit Stäben aus Kautschuk und Dräthen aus Glas und Messing anstellte, dass

$$\lambda = 2\mu$$

sei, also dass der lineare und kubische Ausdehnungscoefficient gleiche Werthe besitzen. Rechnet man aus den gegebenen Zahlen das Verhältniss von F zu E , so findet man für

¹⁾ Mémoires de l'Académie royale des sciences VIII. 357.

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. XXIII. 52. 3. sér., auch in Pogg. Ann. LXXVIII. 381 et 476.

Blei	Gold	Silber	Kupfer	Platin	Eisen
0·8	1·2	1·4	1·4	1·2	1·6

also Werthe, die weder mit der einen noch mit der andern Annahme stimmen, wie es auch Lamé's Ansicht ist, dass das Verhältniss dieser zwei Grössen von Körper zu Körper variiren müsse.

Mit der Poisson'schen Annahme stimmt am meisten das Kupfer, für welches auch Cagniard de Latour die Richtigkeit der Poisson'schen Annahme bestätigte. Auch Strehle¹⁾ fand bei seinen Versuchen, dass das von Poisson gegebene Verhältniss der beiden Elasticitätscoëfficienten für Kupfer gelte, nicht das von Wertheim angenommene. Nach dem Kupfer nähern sich Silber und Eisen am meisten der älteren Annahme, für das letztere Metall fand auch Clapeyron²⁾ dieselbe nahezu gültig.

Kennt man die beiden Constanten λ und μ , so lehrt die Theorie der Elasticität, dass aus denselben die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles ω in einer unbegrenzten Masse des betreffenden Körpers gefunden werde nach der Formel³⁾:

$$\omega = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}$$

worin ρ die Dichte des Körpers bedeutet. Bezeichnet man mit s sein specifisches Gewicht, mit g die Beschleunigung der Schwere, so ist

$$\rho = \frac{s}{g}$$

folglich hat man

$$\omega = \sqrt{\frac{(\lambda + 2\mu)g}{s}}$$

worin λ , μ , g und s auf gemeinschaftliche Masse bezogen werden müssen, in denen dann auch ω ausgedrückt erscheint.

Die folgende Tabelle gibt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles ω in Metern, n in Zahlen, denen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der Luft als Einheit zu Grunde gelegt ist.

1) Programm der Petrischule in Danzig 1853, auch in Pogg. Ann. XCV. 577.

2) Compt. rend. 1858. XLVI. 208.

3) Lamé, Leçons etc. 141.

	ω	n
Blei	1598	4·80
Gold.....	2409	7·23
Silber.....	2944	8·84
Kupfer.....	4063	12·20
Platin	2221	9·67
Eisen	5557	16·68

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in diesen Metallen ist schon von Mehreren gemessen worden, jedoch nur die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Stäben, welche aus diesen Metallen gefertigt waren. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Stäben ist aber verschieden von der in Körpern von sehr grossen Dimensionen, und zwar immer kleiner. Die Theorie gibt die Grösse dieser Abweichung abhängig von dem Verhältnisse der beiden Constanten λ und μ in so ferne, als in sehr dünnen Stäben die Geschwindigkeit, mit der longitudinale Wellen fortgepflanzt werden, nur von der Grösse des linearen Elasticitätscoefficienten F , während sie in unbegrenzten Massen von dem Ausdrücke $\lambda + 2\mu$ abhängt. Ist also ω' die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in einem sehr dünnen Stabe, so ist

$$\omega' = \sqrt{\frac{F \cdot g}{s}}$$

hiermit das Verhältniss von ω und ω'

$$\frac{\omega}{\omega'} = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{F}}$$

oder wenn man F durch λ und μ ausdrückt

$$\frac{\omega}{\omega'} = \sqrt{\frac{(\lambda + 2\mu)(\lambda + \mu)}{(3\lambda + 2\mu)\mu}}$$

oder für die Rechnung bequemer

$$\frac{\omega}{\omega'} = \sqrt{\frac{\left(\frac{\lambda}{\mu} + 2\right) \left(\frac{\lambda}{\mu} + 1\right)}{3 \frac{\lambda}{\mu} + 2}}$$

Nach der Annahme Poisson's, dass $\lambda = \mu$ sei, hat man daher

$$\frac{\omega}{\omega'} = \sqrt{\frac{6}{5}} = 1.095$$

hingegen nach der Annahme Wertheim's $\lambda = 2\mu$ ist

$$\frac{\omega}{\omega'} = \sqrt{\frac{3}{2}} = 1.223.$$

Benützt man die oben für $\frac{\lambda}{\mu}$ gefundenen Werthe, so erhält man für

	Blei	Gold	Silber	Kupfer	Platin	Eisen
$\frac{\omega}{\omega'} =$	1.335	1.159	1.116	1.098	1.140	1.077.

In der folgenden Tabelle sind zum Vergleiche die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Schalles in den bezeichneten gehämmerten und ausgezogenen Metallen mitgetheilt, wie sie Wertheim ¹⁾ aus dem Elasticitätscoefficienten, aus den Querschwingungen und aus der Höhe des tiefsten Longitudinaltones eines Stabes oder Drathes gerechnet hat.

	Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Schalles gerechnet aus		
	dem Elasticitäts- coefficienten	den Transversal- schwingungen	dem tiefsten Longitudinalton
Blei	3.787	3.764	4.257
Gold	6.247	6.441	6.424
Silber	7.940	8.186	8.057
Kupfer	11.128	11.108	11.167
Platin	8.437	8.456	8.467
Eisen	15.508	14.584	15.108

Die in der letzten Spalte angegebenen Zahlen sind fast immer grösser als die in den früheren. Die Ursache davon suchte Wertheim ²⁾ in der Wärmeentwicklung, die mit der Fortpflanzung des Schalles in dem Stabe verbunden ist. Clausius ³⁾ widerlegte diese Ansicht und erklärte auf dieselbe Weise, wie Seebeck ⁴⁾ die Abweichungen daraus, dass wegen der elastischen Nachwirkung die

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. XII. 385. 3. sér.

²⁾ Ebendasselbst; ferner Ann. de Chim. et de Phys. XXXI. 36. 3. sér., auch in Pogg. Ann. Ergänzungsband III. 438.

³⁾ Pogg. Ann. LXXVI. 46.

⁴⁾ Dove's Repertorium der Physik. VIII. 95.

von Wertheim gefundenen Elasticitätscoefficienten zu klein seien. Zu dieser Ursache der Abweichungen wird aber ausserdem noch der Einfluss der Querdimensionen des Stabes, so wie verschiedener Umstände des Experimentes, welche nicht die getreue Wiedergabe der in der Rechnung gemachten Annahmen sind, hinzugefügt werden müssen.

Die folgende Tabelle enthält die kubischen Elasticitätscoefficienten E , die Constanten λ und μ nebst ihren Verhältnissen, die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Schalles ω (ausgedrückt in Metern) und n (bezogen auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der Luft als Einheit) für die gehämmerten, ausgezogenen und angelassenen Metalle. Zur Berechnung dieser Daten wurden für die Unterschiede der Wärmecapacitäten und für die Ausdehnungcoefficienten dieselben Zahlen wie früher genommen. Die spezifischen Gewichte σ und linearen Elasticitätscoefficienten sind die von Wertheim für diesen Molecularzustand der Metalle angegebenen.

	σ	E	λ	μ	$\frac{\lambda}{\mu}$	ω	n
Blei	11·232	2199	1778	631	2·81	1633	4·90
Gold	18·035	6616	5247	2054	2·55	2255	6·77
Silber	10·366	5302	3435	2801	1·23	2924	8·78
Kupfer	8·729	8226	5502	4086	1·35	3915	11·43
Platin	21·275	13725	9781	5916	1·65	2854	8·57
Eisen	7·757	13074	7461	8419	0·88	5542	16·64

Nach Wertheim sind für diese Metalle in dem angegebenen Molecularzustande:

	Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Schalles gerechnet aus		
	dem Elasticitäts- coefficienten	den Transversal- schwingungen	dem tiefsten Longitudinalton
Blei	3·697	3·841	4·120
Gold	5·245	5·432	5·603
Silber	7·847	8·060	7·903
Kupfer	10·703	10·847	11·167
Platin	8·087	8·045	8·111
Eisen	15·433	14·913	15·108

Die Angaben anderer Autoren weichen von diesen Resultaten, so wie auch unter einander beträchtlich ab, wie die folgende Zusam-

menstellung der von Chladni ¹⁾, Lagerhielm ²⁾ und in einer neueren Arbeit von Masson ³⁾ für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles erhaltenen Zahlen zeigt.

	Blei	Gold	Silber	Kupfer	Platin	Eisen
Chladni.....	—	—	9	12	—	17
Lagerhielm.	4·2	—	8·6	11·6	—	13·4
Masson.....	3·976	6·27	7·937	11·32	8·41	13·108

Für die übrigen Metalle ausser diesen sechs sind die zur Rechnung und Vergleichung der erforderlichen Zahlen notwendigen experimentellen Daten nicht mehr so vollständig vorhanden. In den folgenden sind die kubischen Elasticitätscoefficienten noch für die vier Metalle Wismuth, Antimon, Zinn und Zink mitgetheilt. Die specifischen Gewichte sind die von Wertheim für diese Metalle als gegossene angegebenen, die specifischen Wärmemengen sind die von Regnault gefundenen. Die Ausdehnungcoefficienten sind Untersuchungen Kopp's entnommen. Die Zahlen in der Spalte, deren Kopf mit m bezeichnet ist, bedeuten die angenommenen Atomgewichte.

	m	s	θ	C	c	$C-c$	E
Wismuth	103·5	9·822	0·000040	0·03084	0·01171	0·01913	3983
Antimon.....	59·5	6·641	0·000033	0·05077	0·02038	0·03039	5186
Zinn.....	59	7·404	0·000069	0·05623	0·02055	0·03568	3246
Zink.....	32·2	7·146	0·000089	0·09555	0·03766	0·05789	3942

Die von Wertheim aus den Schallgeschwindigkeiten gerechneten linearen Elasticitätscoefficienten für diese Metalle sind

$$3290 \quad , \quad 4817 \quad , \quad 4683 \quad , \quad 9021 .$$

Es übersteigen die kubischen Elasticitätscoefficienten diese Zahlen bei Wismuth und Antimon, während sie bei Zinn und Zink, wie gewöhnlich, unter ihnen bleiben, letzterer sogar sehr bedeutend.

¹⁾ Akustik §. 95 et 226.

²⁾ Pogg. Ann. XIII. 411. 632.

³⁾ Cosmos X. 425, auch in Pogg. Ann. CIII. 272.

Nimmt man das Atomgewicht von Zink doppelt so gross, so erhält man dann $E = 5224$.

Wie wenig auch die für die kubischen Elasticitätscoefficienten mitgetheilten Zahlen strengen Anforderungen genügen mögen, wenn sie auch ihrer Herleitung zufolge fehlerhaft und unsicher genug sind um weitere Schlüsse über gewisse Eigenschaften der bezeichneten Metalle nicht zu erlauben, so glaube ich doch so viel sicher zu haben, dass sie nichts ganz und gar Widersinniges enthalten und den eingeschlagenen Gedankengang als absurd erklären, der eben nichts mehr als ein Versuch sein will.

IV.

Wird die in einem Körper befindliche Wärmemenge Q durch Zufuhr von aussen um dQ vermehrt, so kann man immer die Gleichung

$$dQ = dU + \frac{dL}{A} \dots \dots \dots (18)$$

statuiren, worin dU den Zuwachs der freien Wärmemenge, dL die während der Zufuhr von dQ geleistete Arbeit, A das mechanische Äquivalent der Wärme bedeutet. Wurde durch diese Zufuhr von Wärme eine Temperaturerhöhung um 1°C . bewerkstelliget und wird des betrachteten Körpers Volumen als Einheit genommen, so kann man

$$dQ = sC \quad , \quad dU = sc$$

setzen, unter s das specifische Gewicht, unter C die gewöhnliche, unter c die freie specifische Wärmemenge verstanden. Dann geht die Gleichung (18) über in

$$sC = sc + \frac{dL}{A}$$

oder in die folgende

$$C = c + \frac{dL}{A} \dots \dots \dots (19)$$

worin jetzt dL die mit der Temperaturerhöhung der Volumseinheit eines Körpers um 1°C . verbundene zu leistende Arbeit bedeutet. Ist m das Atomgewicht des betreffenden Körpers, so hat man in der Gleichung

$$mC = mc + \frac{m dL}{As}$$

die Grösse mc constant für alle Körper nach dem im Eingange abgeleiteten Gesetze. Für homologe Körper, z. B. für alle Metalle, ist aber der Erfahrung gemäss auch mC constant, somit für diese auch

$$\frac{m dL}{sA}$$

eine constante Grösse. Bezeichnet man die Grössen m , dL , s für einen zweiten Körper mit m' , dL' , s' , so ist offenbar

$$\frac{m dL}{s} = \frac{m' dL'}{s'}$$

oder in Form einer Proportion

$$dL : dL' = \frac{s}{m} : \frac{s'}{m'} \dots \dots \dots (20)$$

Offenbar stellen $\frac{s}{m}$ und $\frac{s'}{m'}$ nichts anderes als die Anzahl der Atome (eigentlich Molecule) in der Volumseinheit je eines der beiden Körper dar. Die Gleichung (20) besagt daher:

Die Arbeit, die bei der Temperaturerhöhung der Volumseinheit eines Körpers geleistet wird, ist proportional der Anzahl der Atome in der Volumseinheit dieses Körpers.

Das Atomgewicht m durch das specifische s dividirt, gibt das Atomvolumen. Bezeichnen wir dieses für zwei Körper mit v und v' , so dass

$$v = \frac{m}{s}, \quad v' = \frac{m'}{s'}$$

so kann man die Gleichung (20) auch so schreiben:

$$dL : dL' = \frac{1}{v} : \frac{1}{v'} \dots \dots \dots (21)$$

d. h. die Arbeit, die bei der Temperaturerhöhung der Volumseinheit eines Körpers geleistet wird, ist seinem Atomvolumen verkehrt proportional.

Die vorstehende Proportion gibt auch die Gleichung

$$v dL = v' dL' \quad (22) \quad ^\circ$$

Ist der betrachtete Körper in seiner ganzen Ausdehnung gleichförmig, und ist die Arbeit, welche bei der Temperaturerhöhung gleichzeitig geleistet wird, nur eine innere, d. h. ist die äussere gegen diese sehr klein, so wird das Product aus dem Volumen v in dL die Arbeit anzeigen, die in diesem Volumen v geleistet wird. Man kann also die Gleichung (22) so aussprechen:

Die innere Arbeit, welche bei der Temperaturerhöhung eines Körpers wegen seiner gleichzeitigen Ausdehnung in dem Atomvolumen geleistet wird, ist für alle homologen Körper dieselbe.

Die Atomvolumen der verschiedenen homologen Körper binden daher bei der Erwärmung gleich viel Wärme. Diese Gesetze drücken nichts anderes aus als die schon früher gemachte Bemerkung, dass chemisch homologe Körper auch vielfach molecular-physikalisch homolog sind. Sie gelten aber nur annäherungsweise, und zwar mit derselben Approximation, mit welcher das Dulong-Petit'sche Erfahrungsgesetz gilt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften
mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1859

Band/Volume: [36](#)

Autor(en)/Author(s): Stefan Josef

Artikel/Article: [Über das Dulong- Petit'sche Gesetz. 85-118](#)