

p. 216—218, 221—222) gefunden habe, stellt jene Behauptung nur als eine aus dem Mayer'schen Aequivalentgesetz folgende Hypothese bezw. diese Hypothese als die Vorbedingung für die Richtigkeit des Mayer'schen Aequivalentgesetzes hin. *Joule* sagt nämlich auf S. 217 unten und S. 218 oben:

"Then, if *Mayer's* hypothesis were true, the air after leaving the narrow passage would have exactly the same temperature as it had before reaching it. If, on the contrary, the air experiences either a cooling or a heating effect in these circumstances, we may infer that the heat produced by the fluid friction in the rapids, or, which is the same, the thermal equivalent of the work done by the air in expanding from its state of high pressure on one side of the narrow passage to the state of atmospheric pressure which it has after passing the rapids, is one case less, and in the other more, than sufficient to compensate the cold due to the expansion; and the hypothesis in question would be disproved."

Dieser von *Zeuner* *Joule* zugeschriebene Versuch ist, soviel ich weiss, von *Regnault* gemacht worden. Die in vorstehender Stelle von *Joule* gegen *Mayer* beliebte Kritik schwebt in der Luft, da einerseits das Ueberströmen hochgespannter Luft in ein Vakuum nur ein rein idealer Grenzfall ist, andererseits die von *Joule* ausgeführten Versuche, wie sich unten zeigen wird, nur eine Bestätigung des Mayer'schen Aequivalentgesetzes bringen. Allerdings hat *Joule*, dessen Arbeiten ja eingeständenermassen gegen das Mayer'sche Gesetz gerichtet sind, sich nicht die Mühe genommen, die gefundenen Resultate durch die bei der Expansion gegen die Atmosphäre geleistete Arbeit zu erklären, sondern vielmehr die geringfügigen Kühlwirkungen, welche er beobachtete, auf innere Arbeitsleistung bei der Ausdehnung der Luft zurückzuführen unternommen.

Die von ihm und *Thomson* gefundenen Versuchsergebnisse lassen sich durch die Formel

$$\delta = 0,276 (p_1 - p_2) \left(\frac{273}{T} \right)^2$$

darstellen, in welcher $p_1 - p_2$ die Druckdifferenz in Atmosphären (10333 kg auf 1 qcm) und T die absolute Temperatur der Luft beim Eintritte in die Mündung bedeutet. Diese Formel ist von *Linde* und auch von *Zeuner* als richtig und massgebend für die Vorgänge beim *Lindeschen* Kühlverfahren angenommen und darauf nicht nur eine Theorie des *Lindeschen* Kühlverfahrens begründet, sondern daraus auch eine neue Zustandsgleichung der Luft

$$\frac{pv}{T} = B - \frac{c_{p_0}}{3A} \left[1 - \sqrt[3]{1 - \frac{3\alpha}{T} \frac{p}{3}} \right]$$

abgeleitet worden. In dieser Zustandsgleichung, welche auch *Planck* in seinen „Vorlesungen über Thermodynamik“ (Leipzig 1897) S. 118 entwickelt hat, ist $B = 29,303$, $c_{p_0} = 0,237$, $\alpha = 20570$. Aus dieser Zustandsgleichung folgt das spezifische Volumen v der Luft bei $-191^\circ v = 0,2222$ cbm.

Dieser Zahlenwert stimmt jedoch weder mit der von *Mewes* durch zahlreiche Beobachtungen bestätigten allgemeinen Zustandsgleichung der Gase (s. „Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses“) noch auch mit den in *Wiedemanns* Annalen veröffentlichten Versuchen von *Behn* über die Dichtigkeit der Luft beim Siedepunkte unter Atmosphärendruck überein; denn in beiden Fällen ergibt sich für das spezifische Volumen der Luft v bei $-191^\circ v = 0,46$ cbm. Die aus der Theorie des *Lindeschen* Kühlverfahrens abgeleitete Zustandsgleichung stimmt demnach nicht mit der Beobachtung überein; ebenso wenig lassen sich die daraus erhaltenen Werte der spezifischen Wärmen bei sinkender und steigender Temperatur mit den bisherigen genauen Versuchen von *Eilhard Wiedemann* und anderen Physikern in Einklang bringen. Man ist daher genötigt, die Theorie des *Lindeschen* Kühlverfahrens kritisch und mit grosser Vorsicht aufzunehmen.

In der That sind in dieser Theorie zwei recht wunde Punkte enthalten, nämlich erstens die oben *Joule* zugeschriebene Hypothese bezw. die daraus abgeleitete sachliche Schluss-

folgerung, dass, wenn man ein Gas unter konstantem Druck p_1 aus einem Gefässe nach einem zweiten Gefässe durch ein Drosselventil hindurchtreten lässt, in welchem der Druck auf konstanter Höhe p_2 gehalten wird,

$$U_2 = U_1 + p_1 v_1 - p_2 v_2$$

und wegen Gleichheit von U_2 und U_1 auch $p_1 v_1 = p_2 v_2$ und folglich gemäss der Gleichung $pv = BT$ auch $T_2 = T_1$ ist, und zweitens die *Joule-Thomson'sche* Experimentalformel.

Mit Rücksicht auf diese Formel weist nämlich Professor *Schröter* a. a. O. zur Erklärung des *Lindeschen* Kühlverfahrens darauf hin, dass die Physik ein vollkommenes Gas nicht kennt, sondern bei allen Gasen Abweichungen vorkommen, welche darauf deuten, dass die inneren Kräfte nicht gleich Null sind; dass jedoch diese Abweichungen sehr gering und um so unbedeutender sind, je permanenter im übrigen das Gas ist. Die Versuche von *Joule* und *W. Thomson*, welche schon anfangs der 50er Jahre und später angestellt sind, hätten den experimentellen Nachweis erbracht, dass atmosphärische Luft, wenn sie aus einem Raum mit höherem Druck durch ein Ventil einfach ausströmt, sich nach Erreichung des Beharrungszustandes dauernd abkühlt, so dass ein gewisser Betrag von Wärme zur Ueberwindung innerer Kraft aufzuwenden sei, welcher durch die obige Formel angegeben werde.

Die von *Joule* und seinen Anhängern gegen die *Meyer'sche* Bestimmungsmethode des Wärmeäquivalents erhobenen Einwände werden jedoch als haltlos gekennzeichnet durch den bündigen Beweis von Dr. *Th. Gross*, dass die Luft innere Kräfte nicht enthält und die auf der gegenteiligen Annahme aufgebauten wärmetheoretischen Formeln demnach irrig und falsch sind. *Gross* führt in seiner wichtigen Abhandlung „Robert Mayer und Hermann v. Helmholtz“ folgendes aus:

„Ist p der Druck, v das Volumen einer gegebenen Luftmenge, die sich durch Erwärmen sehr langsam ausdehnt, so ist ein Element der äusseren Arbeit, die sie dabei leistet, gleich $p dv$.“

Bezeichnet U die Wärme, die von der Luft, von äusserer Arbeit abgesehen, aufgenommen wird, so könnte dieselbe ausser von der absoluten Temperatur ϑ auch von einer begrenzten Zahl anderer von ϑ unabhängiger Veränderlicher $\lambda, \mu, \dots, \varrho$ abhängen, so dass

$$dU = \frac{dU}{d\vartheta} d\vartheta + \frac{dU}{d\lambda} d\lambda + \frac{dU}{d\varrho} d\varrho$$

wäre.

Wird nun wiederum die Unzerstörbarkeit der Wärme vorausgesetzt, so wäre demnach ein Element der gesamten Wärme Q , die bei der Erwärmung der Luft unter Arbeitsleistung verbraucht wird, gleich

$$dQ = \frac{dU}{d\vartheta} d\vartheta + \frac{dU}{d\lambda} d\lambda + \dots + \frac{dU}{d\varrho} d\varrho + p dv$$

Auf der linken Seite der Gleichung steht eine Wärmegrösse dQ , auf der rechten eine Arbeit $p dv$; hierauf wird aber nicht das Bestehen eines konstanten Verhältnisses zwischen Wärme und Arbeit behauptet, sondern die Gleichung besagt nur, dass die auf der linken Seite stehende Wärmegrösse gleich der Summe aller Aenderungen auf der rechten Seite ist. Das ist aber nichts anderes als die Annahme der Unzerstörbarkeit der Wärme, die bei keiner Aequivalentbestimmung zu umgehen ist.

Wird p als konstant angenommen, so ist nun nach dem Gesetz von *Mariotte* und *Gay-Lussac* $p dv = K d\vartheta$, worin K die Konstante des genannten Gesetzes bezeichnet.

Ferner ist $c_p d\vartheta = dQ$ und $c_v d\vartheta + \frac{dU}{d\vartheta} d\vartheta$; folglich wird

$$c_p d\vartheta = c_v d\vartheta + \frac{dU}{d\lambda} d\lambda + \dots + \frac{dU}{d\varrho} d\varrho + K d\vartheta$$

Da diese Gleichung für beliebige Werte gilt, und die auf der linken Seite stehende Grösse proportional ϑ ist, so muss dasselbe auch für die rechte Seite gelten; folglich ist

$$\frac{dU}{d\lambda} d\lambda + \dots + \frac{dU}{d\varrho} d\varrho = 0$$

was zu beweisen war.