

# Geschlossenes System physikalischer und chemischer Differentialgesetze

(I. Mitteilung)

von

**G. Jaumann,**

k. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1911.)

## Einleitung.

Mit den an die elektromagnetischen Gleichungen angeschlossenen dyadischen Gleichungen<sup>1</sup> glaube ich die richtige Form gefunden zu haben, in welcher sich ein sehr großer Erscheinungskomplex exakt und einheitlich vom Standpunkte der Kontinuität der Materie und der undulatorischen Natur aller Strahlungen beschreiben läßt. Meine Theorie umfaßt jetzt alle wichtigeren physikalischen Erscheinungen einschließlich der Gravitation, ferner aber auch die chemischen Erscheinungen. Allerdings habe ich bisher nur chemische Vorgänge zwischen einwertigen Elementen behandelt, diese aber in größter Allgemeinheit auf Differential- und Nahewirkungsgesetze zurückgeführt, welche fast die gleiche Form haben wie die physikalischen Nahewirkungsgesetze meiner Theorie. Es hat sich dabei gezeigt, daß der wichtigste Teil der auf Grund der atomistischen Arbeitshypothesen gewonnenen Gesetze und Anschauungen die exakte mathematische Formulierung ohne Voraussetzung der Diskontinuität der Materie erträgt. Von den Kondensationsvorgängen habe ich nur den einfachsten, nämlich die Dimerisierung, ausführlich berücksichtigt.

---

<sup>1</sup> Siehe Jaumann, Elektromagnetische Theorie; diese Sitzungsber., Bd. CXVII, 1908, p. 386.

Hiermit ist ein geschlossenes Gleichungssystem aufgefunden, d. h. ein System von Nahwirkungs- und Differentialgleichungen, welches die Gesetze sehr vieler physikalischer und chemischer Erscheinungen zu deduzieren gestattet, ohne daß man eine der außerhalb der Folgerungen dieses Gleichungssystems liegenden Tatsachen heranzuziehen braucht.

Ferner habe ich gezeigt, daß und nach welchen Methoden die physikalischen Prinzipien, insbesondere das Energieprinzip und das Entropieprinzip bei der Aufstellung und weiteren Ausbildung eines geschlossenen Systems von Nahwirkungs-gleichungen heuristisch verwendet werden müssen.

Daß meine Theorie exakt auf diese Prinzipien gestützt ist, macht ihre Stärke aus. Höher als diese schätze ich aber ihre Natürlichkeit und Entwicklungsfähigkeit. Die Geschichte der theoretischen Physik lehrt, daß mit dem Übergange von den künstlichen Korpuskulartheorien und Emissionstheorien zu phänomenalistischen Theorien stets eine Erhöhung des Niveaus der Theorie und ein wesentlicher Fortschritt verbunden war. Diese Überzeugung, für welche ich in jungen Jahren von E. Mach gewonnen wurde, bestimmte das Ziel meiner theoretischen Arbeiten.

Die Aufklärung, welche die Aufstellung einer Nahwirkungstheorie der Gravitation mit sich brachte, dürfte von allgemeinerem Interesse sein. Mit der Gravitation ist ein Energiefluß verbunden, welcher außerhalb des Planetensystems gegen die Sonne gerichtet ist und den elektromagnetischen Energiefluß der Sonnenstrahlung kompensiert. Zufolgedessen muß die innere Energie der Sonne trotz ihrer Strahlung unverändert bleiben und ist die Konstanz der Sonnenstrahlung auf unbegrenzte Zeit gesichert.

## Erster Teil.

### I. Reale Variable des Gleichungssystems.

Die Anzahl der Gleichungen eines geschlossenen Gleichungssystems kann von Anfang an mit ziemlicher Sicherheit angegeben werden. Sie bestimmt sich durch die meist wohlbekannteste Anzahl der voneinander unabhängigen, d. h. nicht

durch zeitfreie Zustandsgleichungen miteinander verbundenen Variablen des zu beschreibenden Erscheinungsgebietes. Statt des von einer Theorie gewählten Systems von Variablen könnte man auch ein System von ebensoviel Funktionen oder Derivationen derselben als unabhängige Variable dem Gleichungssystem zugrunde legen, welches durch diese Transformation eine andere, aber mathematisch gleichwertige Form annehmen würde. Diese wäre aber physikalisch nicht gleichwertig, weil gerade die Form eines physikalischen Gleichungssystems die Erweiterungsfähigkeit der durch dasselbe ausgesprochenen Theorie bedingt. Deshalb hat wohl niemals die naheliegendste Form einer Theorie die größte Zukunft. Es stellt eben ein physikalisches Gleichungssystem nicht bloß eine Beschreibung des betrachteten Erscheinungsgebietes, sondern gleichzeitig eine Hypothese über die beste Art noch nicht betrachtete Erscheinungen mitzubeschreiben, dar, welche nicht beachtete Erscheinungen verstehen, neue Erscheinungen auffinden lehrt, und alles dies spricht sich nur in der Form des Gleichungssystems aus, also insbesondere in der richtigen Auswahl der unabhängigen Variablen.

Das von diesem heuristischen Standpunkte gewählte System unabhängiger Variablen nenne ich das System der realen Variablen dieser Theorie. Die Hypothese der Realität einer neugewählten Variablen wird nach Obigem bestätigt durch die Auffindung neuer Nebenwirkungen, welche das Auftreten größerer Werte dieser Variablen in dem Felde hat.

Für ein physikalisch inhomogenes, aber chemisch einheitliches Medium berücksichtigt meine Theorie neun reale Variable, besteht also das Gleichungssystem aus neun Gleichungen. Sechs hiervon berücksichtigte schon die frühere Form meiner Theorie (l. c.), nämlich:

1. den elektrischen Vektor  $\epsilon$ ,
2. den magnetischen Vektor  $m$ ,
3. und 4. die dielektrischen Dyaden  $\bar{\epsilon}$  und  $\bar{\mu}$ ,
5. und 6. die metaelektrischen Dyaden  $\bar{\gamma}$  und  $\bar{\xi}$ , welche ich dort akzidentelle Leifähigkeiten nannte.

Hierzu kommt jetzt:

7. die Geschwindigkeit  $v$ ,

8. die thermische Dyade  $\vartheta$ , deren Skalar  $\vartheta_s$  die absolute Temperatur  $T$  ist,

9. die chemische Dyade  $\phi$ , deren Skalar  $\phi_s$  die Dichte  $\rho$  ist.

Besteht das Medium aus Mischungen von  $k$  chemischen Komponenten (im Gibbs'schen Sinne), und zwar, da es im allgemeinen sich nicht im stofflichen Gleichgewichte befindet, aus beliebig vielen diskreten Phasen, oder ist dasselbe gar ganz inhomogen, so bleibt doch die Zahl der vier physikalischen Variablen  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{e}$ ,  $\mathbf{m}$  und  $\vartheta$  unverändert, d. h. in jedem Punkte des Feldes ist nur eine Geschwindigkeit, ein elektrischer, beziehungsweise magnetischer Vektor und nur eine Temperatur vorhanden und diese Variablen sind nicht nur stetig, sondern auch in physikalischem Sinne differenzierbar verteilt, d. h. diese Verteilungen dürfen nicht als in den kleinen Teilen des Raumes verwirte (sogenannte verborgene) Verteilungen angenommen werden, sondern es müssen vollständig vorstellbare Verteilungen sein.

Die stofflichen Variablen  $\bar{\epsilon}$   $\bar{\mu}$   $\bar{\gamma}$   $\bar{\xi}$  sind hingegen den  $\alpha$  gemischten Stoffen einzeln eigentümlich. Unterscheiden wir diese Bestandteile durch den Index  $\alpha$ , so gibt es in jedem Punkte des Feldes ebensoviele Partialwerte  $\bar{\epsilon}_\alpha$  der dielektrischen Variablen, als die Mischung Stoffe enthält (oder umgekehrt) und diese Partialwerte sind sämtlich als voneinander unabhängige reale Variable zu betrachten. Das gleiche gilt für die drei anderen stofflichen Variablen.

Daß diese Annahme unbedingt notwendig ist, folgt am anschaulichsten aus dem Spektrum einer glühenden Gas-mischung. Die stofflichen Eigenschwingungen des Mediums, d. i. die periodischen Umsetzungen der Variablen  $\bar{\epsilon}$  und  $\bar{\mu}$  ineinander (vgl. I. c., p. 422 ff.) bestimmen die Schwingungszahl des ausgesendeten Lichtes. Da die Mischung alle Spektrallinien der Bestandteile emittiert, so sind auch alle stofflichen Variablen  $\bar{\epsilon}_\alpha$   $\bar{\mu}_\alpha$  derselben voneinander unabhängig und gelten alle  $\alpha$  Differentialgleichungspaare, von welchen je eines eine der Eigenschwingungen ( $\bar{\epsilon}_\alpha$   $\bar{\mu}_\alpha$ ) bestimmt, in der Mischung simultan.

Das gleiche gilt für die chemischen Variablen  $\phi_i$  der  $k$  Komponenten der Mischung ( $i = 1 \dots i \dots j \dots k$ ), solange chemische Reaktionen zwischen denselben ausgeschlossen

bleiben. Die chemischen Reaktionen werden durch weitere chemische Variable  $\psi_{ij}$ ,  $\psi_{ji}$  bestimmt, welche zu je einem Paare  $i, j$  der Komponenten gehören und sich selbst zu Paaren ordnen lassen und so wie alle anderen Variablen des Gleichungssystems (mit Ausnahme von  $\nu$  und  $\vartheta$ ) durch zwei zusammengehörige Gleichungen bestimmt werden, welches Gleichungspaar auch eine periodische Umsetzung der chemischen Variablen ( $\psi_{ij} \psi_{ji}$ ) ineinander, eine chemische Eigenschwingung bestimmt.

Es wird sich zeigen, daß die Variablen  $\psi_{ij}$  und  $\psi_{ji}$  die chemischen Variablen des Verbindungsproduktes der Komponenten  $i$  und  $j$  sind, die Variable  $\psi_{xx}$  gehört der dimeren Kondensationsstufe des Stoffes  $x$  an.

Die Gleichungen für die stofflichen Variablen  $\bar{\epsilon}_{ij}$  und  $\bar{\epsilon}_{ji}$  haben identische Konstante, sind also ebenso wie die Variablen  $\bar{\epsilon}_{ij}$  und  $\bar{\epsilon}_{ji}$  identisch, was die Tatsache ausdrückt, daß die beiden verbundenen Elemente nicht zwei verschiedene Stoffe, sondern physikalisch nur ein Stoff  $x$  sind. Ebenso ist  $\bar{\mu}_{ij} = \bar{\mu}_{ji}$ ,  $\bar{\gamma}_{ij} = \bar{\gamma}_{ji}$  und  $\bar{\xi}_{ij} = \bar{\xi}_{ji}$ . Es ist also

$$x = \frac{1}{2}k(k-1) + 2k.$$

Das Verbindungsprodukt hat sonach wie jeder andere Stoff nur zwei stoffliche Eigenschwingungen ( $\bar{\epsilon}_{ij} \bar{\mu}_{ij}$ ) und ( $\bar{\gamma}_{ij} \bar{\xi}_{ij}$ ).

Die chemischen Variablen  $\psi_{ij}$  und  $\psi_{ji}$  der beiden gebundenen Elemente sind aber verschieden und unabhängig voneinander, ihre Veränderungen werden, wie bereits erwähnt, durch zwei Gleichungen mit verschiedenen Materialkonstanten bestimmt.

Es hat sehr lange gedauert, bis ich erkannte, daß dieses Gleichungssystem immer noch energetisch ungeschlossen ist und daß noch  $x$  Gleichungen, die chemischen Schlußgleichungen, hinzugefügt werden müssen, welche die Fluxion der chemischen Potentiale  $\chi_x$  der  $x$  Stoffe bestimmen. Diese Fluxionen sind meist nicht merklich von Null verschieden. Eine Änderung der chemischen Potentiale  $\chi_x$  bedeutet nämlich den Beginn einer stofflichen Transmutation im Sinne einer beginnenden Verwandlung der Elemente ineinander.

Das Gleichungssystem umfaßt sonach eine sehr große Anzahl von Gleichungen. Da jedoch die analogen Gleichungen bis auf die verschiedenen Werte der Materialkonstanten identische Form haben müssen, so ist es durchaus nicht schwierig, dieses Gleichungssystem zu beherrschen.

Auch in der kompliziertesten Mischung gelten aber nur vier physikalische Gleichungen. Dafür erscheinen in diesen Gleichungen Summen über den Index  $\alpha$ , d. h. über die analogen Variablen aller stofflichen und chemischen Gleichungen.

Es ist naheliegend, daß man das Gleichungssystem dadurch etwas vereinfachen kann, daß man die Variable

$$\Psi_i = \phi_i + \sum_j \phi_{ij} \quad (j = 1 \dots i \dots j \dots k) \quad (1)$$

statt der Variablen  $\phi_i$  einführt, denn für die Variable  $\Psi_i$ , deren Skalar die gesamte Dichte  $P_i$  der Komponente  $i$  ist, gelten einfachere Gesetze als für die Variable  $\phi_i$ , deren Skalar nur die Dichte  $\rho_i$  des zufällig freien Anteiles der Komponente  $i$  ist.

Abgesehen von der durch die tatsächliche Komplikation der Mischungen verursachten Komplikation ist das Gleichungssystem einfach, sämtliche Gleichungen sind von ähnlicher oder analoger Form und besonders hervorzuheben ist, daß alle Gleichungen des Systems in bezug auf die Differentialoperatoren  $\frac{\partial}{\partial t}$  und  $\nabla$  linear sind.

## II. Die Materialkonstanten. Partielle Differentiation nach unabhängigen dyadischen Variablen.

Die Materialkonstanten des Gleichungssystems, welche tunlichst durch kleine lateinische Buchstaben bezeichnet werden sollen, sind zunächst sehr zahlreich, die Zahl der unabhängigen Materialkonstanten reduziert sich aber mit fortschreitender Durchbildung des Gleichungssystems immer mehr. Ein ideales, vollkommen ausgebildetes Gleichungssystem würde gar keine Materialkonstanten mehr enthalten, sondern nur universelle Konstanten, da die Materialkonstanten in letzter Linie universelle Funktionen der realen Variablen des Systems sein

müssen, falls dieses geschlossen ist. Von einer vollständigen Einsicht in diese Zusammenhänge sind wir aber noch sehr weit entfernt.

Die sichersten Aufschlüsse über Abhängigkeiten der Materialkonstanten von den realen Variablen geben die thermodynamischen Prinzipien, meist in der Form von partiellen Differentialgleichungen, als deren Unabhängige Temperatur und Dichte auftreten.

Nun sind aber Temperatur und Dichte nur die Skalare der dyadischen Variablen  $\mathfrak{D}$  und  $\phi$ . Es wird sich also bei diesen thermodynamischen Beziehungen um partielle Differentialquotienten handeln, bei welchen nicht bloß die abhängige, sondern auch die unabhängige Variable eine Dyade sein kann. Diese Rechnungen lassen sich dennoch sehr allgemein und einfach durchführen, wenn man folgende Definition des partiellen Differentialquotienten eines Skalars  $s$  nach einer dyadischen, unabhängigen Variablen  $\alpha$  einführt.

Es werde  $\alpha$  analytisch dargestellt durch die Matrix

$$\alpha = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix},$$

so daß

$$d\alpha = \begin{pmatrix} da_{11} & da_{12} & da_{13} \\ da_{21} & da_{22} & da_{23} \\ da_{31} & da_{32} & da_{33} \end{pmatrix}.$$

Es gelte die Definition

$$\frac{\partial s}{\partial \alpha} = \begin{pmatrix} \frac{\partial s}{\partial a_{11}} & \frac{\partial s}{\partial a_{12}} & \frac{\partial s}{\partial a_{13}} \\ \frac{\partial s}{\partial a_{21}} & \frac{\partial s}{\partial a_{22}} & \frac{\partial s}{\partial a_{23}} \\ \frac{\partial s}{\partial a_{31}} & \frac{\partial s}{\partial a_{32}} & \frac{\partial s}{\partial a_{33}} \end{pmatrix}.$$

Dann ist, wie leicht zu beweisen, das totale Differential  $ds$  bestimmt durch

$$ds = d\alpha : \frac{\partial s}{\partial \alpha}. \quad (2)$$

Um dies zu verallgemeinern, beachten wir, daß mit obiger Definition ein allgemeiner dyadischer Differentialoperator

$$\frac{\partial}{\partial a_{11}}, \frac{\partial}{\partial a_{12}}, \frac{\partial}{\partial a_{13}} \dots$$

$$\frac{\partial}{\partial a_{21}}, \frac{\partial}{\partial a_{22}}, \frac{\partial}{\partial a_{23}} \dots \frac{\partial}{\partial a_{11}} i; i + \frac{\partial}{\partial a_{12}} i; j + \dots \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial a_{31}}, \frac{\partial}{\partial a_{32}}, \frac{\partial}{\partial a_{33}}$$

eingeführt wurde.<sup>1</sup> Der partielle Differentialquotient einer Dyade  $\beta$  nach einer Dyade  $\alpha$  muß als das tetradische Produkt des Operators  $\frac{\partial}{\partial \alpha}$  mit der Variablen  $\beta$  definiert werden:

$$\frac{\partial \beta}{\partial \alpha} \stackrel{81}{=} \frac{\partial}{\partial \alpha} ; \beta \stackrel{81}{=} i; i; \frac{\partial \beta}{\partial a_{11}} + i; j; \frac{\partial \beta}{\partial a_{12}} + \dots \quad (4)$$

Hierin sind  $i, j, k$  orthogonale Einheitsvektoren. Hieraus folgt wieder:

$$d\beta \stackrel{9}{=} d\alpha : \frac{\partial \beta}{\partial \alpha}. \quad (5)$$

Dieser tetradische Differentialquotient ist eine elementare Tetrade  $\tau$ , worunter wir das tetradische Produkt zweier allgemeiner Dyaden  $\alpha$  und  $\beta$  verstehen. Wenn

$$\tau \stackrel{81}{=} \alpha; \beta,$$

so heiße

$$\tau_c \stackrel{81}{=} \beta; \alpha$$

die konjugierte elementare Tetrade. Das Doppelprodukt : einer Tetrade und einer Dyade definiert man am besten durch

$$(\alpha; \beta) : \gamma \stackrel{9}{=} \alpha(\beta : \gamma),$$

$$\gamma : (\alpha; \beta) \stackrel{9}{=} (\gamma : \alpha)\beta.$$

<sup>1</sup> Es möge bei dieser Gelegenheit an den allgemeinen vektorischen Differentialoperator erinnert werden, welchen Szarvassi (diese Sitzungsber., Bd. CXIX, p. 298) einführt.



Das Doppelprodukt zweier Tetraden hat dann die Bedeutung:

$$(\alpha; \beta) : (\gamma; \delta) \stackrel{81}{=} (\beta : \gamma) \alpha; \delta.$$

Dementsprechend müssen wir aber auch die Einheits-tetrade  $I^{IV}$  definieren durch

$$I^{IV} \stackrel{81}{=} \begin{array}{l} i; i; i; i+i; j; i; j+i; f; i; f+ \\ + j; i; j; i+j; i; i; j+j; f; j; f+ \\ + f; i; f; i+f; j; f; j+f; f; f; f. \end{array}$$

Dann ist die reziproke Tetrade  $e^{-1}$  einer gegebenen Tetrade  $e$  definiert durch

$$e^{-1} : e \stackrel{81}{=} I^{IV}.$$

Ferner ist

$$\alpha : I^{IV} \stackrel{9}{=} I^{IV} : \alpha \stackrel{9}{=} \alpha$$

und endlich

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \alpha} \stackrel{81}{=} \frac{\partial}{\partial \alpha} ; \alpha \stackrel{81}{=} I^{IV}. \quad (6)$$

Für die Vertauschung der Differentiationsordnung gelten die Regeln

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a} \left( \frac{\partial b}{\partial \alpha} \right) &\stackrel{9}{=} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left( \frac{\partial b}{\partial a} \right), \\ \frac{\partial}{\partial a} \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} ; \beta \right) &\stackrel{81}{=} \frac{\partial}{\partial \alpha} ; \left( \frac{\partial \beta}{\partial a} \right), \\ \frac{\partial}{\partial \beta} ; \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} a \right) &\stackrel{81}{=} \left( \frac{\partial}{\partial \beta} a \right) ; \frac{\partial}{\partial \alpha} \stackrel{81}{=} \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} ; \left( \frac{\partial}{\partial \beta} a \right) \right)_c. \end{aligned} \quad (7)$$

Endlich gelten auch Regeln für die Differentiation von Produkten, welche analog zu der Euler'schen Regel sind, und zwar:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha} (ab) &\stackrel{9}{=} \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} a \right) b + a \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} b \right), \\ \frac{\partial}{\partial \alpha} ; (a\beta) &\stackrel{81}{=} \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} a \right) ; \beta + a \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} ; \beta \right), \\ \frac{\partial}{\partial \alpha} (\beta : \gamma) &\stackrel{9}{=} \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} ; \beta \right) : \gamma + \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} ; \gamma \right) : \beta, \\ \frac{\partial}{\partial \alpha} ; (\tau : \beta) &\stackrel{81}{=} \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} ; \tau \right) : \beta + \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} ; \beta \right) : \tau. \end{aligned} \quad (8)$$

Außer dieser Abhängigkeit der Materialkonstanten von  $\vartheta$  und  $\psi$  ist die lineare Abhängigkeit der Materialkonstanten  $\varepsilon$  und  $\mu$  der elektromagnetischen Gleichungen von den realen stofflichen Variablen  $\bar{\varepsilon}$  und  $\bar{\mu}$  für meine Theorie charakteristisch, weshalb letztere als dielektrische Variable und durch dieselben Buchstaben bezeichnet und nur durch den darübersetzten Strich unterschieden werden. Es ist (möglichst allgemein):

$$\varepsilon = \frac{1}{4\omega\pi} + \sum_x \varepsilon_x, \quad (9)$$

$$\mu = \frac{1}{4\omega\pi} + \sum_x \mu_x,$$

worin  $1 < \omega < 2$

$$\varepsilon_x = \varepsilon_{0x} + \bar{\varepsilon}_x,$$

$$\mu_x = \mu_{0x} + \bar{\mu}_x.$$

$\varepsilon_0$  und  $\mu_0$  kann man die Ruhewerte der dielektrischen Variablen nennen, da  $\bar{\varepsilon}$  und  $\bar{\mu}$  im Ruhezustand, im homogenen Medium und gleichförmigen Felde nahezu verschwinden. Während  $\bar{\varepsilon}$  und  $\bar{\mu}$  aber unabhängige Variable sind, hängen  $\varepsilon_0$  und  $\mu_0$  von Dichte und Temperatur ab. Da die Konzentration  $\psi_{xs} = \rho_x$ , in welcher der Stoff  $x$  in der Mischung vorkommt, seinen Einfluß auf den Wert von  $\varepsilon_0$  mitbestimmen muß, so fordert der Ansatz (9) die Beziehung

$$\varepsilon_{0x} \stackrel{g}{=} k_x \psi_x \quad (10)$$

und ebenso

$$\mu_{0x} \stackrel{g}{=} k'_x \psi_x,$$

worin  $k_x$  und  $k'_x$  von  $\psi_x$  wenig abhängige Materialkonstanten des Stoffes  $x$  sind (vgl. auch p. 429).

Sehr ausgiebig vereinfacht sich das System der Materialkonstanten dadurch, daß analoge Materialkonstanten vielfach gleich, beziehungsweise einander universell proportional sind. Insbesondere fordert das Energieprinzip viele so einfache Beziehungen der Materialkonstanten untereinander.

### III. Aufstellung des geschlossenen Gleichungssystems.

Die Orts- und Richtungsangaben des Gleichungssystems müssen meiner Auffassung nach bezogen werden auf ein Koordinatensystem, welches in der indifferenten (also auch undeformierten) Grenzschale des betrachteten Vorganges festgelegt ist.<sup>1</sup>

Es sei  $\frac{\partial}{\partial t}$  der Operator der lokalen Fluxion, d. i. der partiellen Fluxion in einem gegen das Koordinatensystem ruhenden Punkte des Raumes. Ferner sei  $\frac{d}{dt}$  der Operator der totalen Fluxion, welcher definiert wird durch

$$\begin{aligned}\frac{da}{dt} &= \frac{\partial a}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla a, \\ \frac{d\mathbf{a}}{dt} &= \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla; \mathbf{a} - \frac{1}{2} (\text{rot } \mathbf{v}) \times \mathbf{a}, \\ \frac{d\alpha}{dt} &= \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla; \alpha - \frac{1}{2} (\text{rot } \mathbf{v} \times \alpha - \alpha \times \text{rot } \mathbf{v}).\end{aligned}\quad (11)$$

Endlich verwenden wir die körperliche Fluxion eines Skalars:

$$\frac{\delta}{\delta t} a = \frac{\partial}{\partial t} a + \text{div } a \mathbf{v} = \frac{d}{dt} a + a \text{ div } \mathbf{v}. \quad (12)$$

Die den folgenden Deduktionen zugrunde gelegte Form des geschlossenen Gleichungssystems lautet:

#### A. Physikalische Gleichungen.

##### I. Bewegungsgleichung:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{1}{2} \frac{\delta \rho}{\delta t} \mathbf{v} + \nabla \cdot \Theta + \rho \nabla X = 0. \quad (I)$$

<sup>1</sup> Vgl. diese Sitzungsber., Bd. CXV, p. 346 ff.

## II. Elektromagnetische Gleichungen:

$$[\varepsilon] \cdot \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \cdot \mathbf{e} + \frac{1}{2} \frac{d\varepsilon_0}{dt} \cdot \mathbf{e} + \\ + \varepsilon_0 \cdot \nabla \cdot \zeta + f\gamma_0 \cdot \nabla \cdot \vartheta + \gamma \cdot \mathbf{e} + \gamma'' \cdot \mathbf{m} \stackrel{=}{=} c_0 \nabla \times \mathbf{m}. \quad (\text{II } a)$$

$$[\mu] \cdot \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial \mu}{\partial t} \cdot \mathbf{m} + \frac{1}{2} \frac{d\mu_0}{dt} \cdot \mathbf{m} + \\ + \mu_0 \cdot \nabla \cdot \zeta' + \gamma' \cdot \mathbf{m} - \gamma_c' \cdot \mathbf{e} \stackrel{=}{=} -c_0 \nabla \times \mathbf{e}. \quad (\text{II } b)$$

## III. Wärmegleichung:

$$C \cdot \frac{d\vartheta}{dt} + \vartheta'' \cdot \nabla \cdot \mathbf{v} + \vartheta \cdot \nabla \cdot f\gamma_0 \cdot \mathbf{e} - \\ - \gamma_0 \cdot \mathbf{e}; \mathbf{e} - \sum_i (\zeta_i \bar{\varepsilon}_i \cdot \bar{\varepsilon}_i + \zeta'_i \bar{\mu}_i \cdot \bar{\mu}_i + \gamma_i \bar{\gamma}_i \cdot \bar{\gamma}_i + \gamma'_i \bar{\xi}_i \cdot \bar{\xi}_i) - \\ - \sum_i \sum_j (\zeta_{ij} + S_{ij}) \phi_{ij} \stackrel{=}{=} \vartheta \cdot \nabla \times \sum_x (h_x \bar{\varepsilon}_x + h'_x \bar{\mu}_x). \quad (\text{III})$$

## B. Stoffliche Gleichungen.

## IV. Dielektrische Gleichungen:

$$e_x : \frac{d\bar{\varepsilon}_x}{dt} + \bar{m}_x \nabla \cdot \mathbf{v} + \\ + a_x \nabla \cdot \varepsilon_0 \cdot \mathbf{e} + a'_x \nabla \cdot \mu_0 \cdot \mathbf{m} + \\ + p_x \varepsilon \cdot \mathbf{e}, \mathbf{e} + p'_x \mu \cdot \mathbf{m}, \mathbf{m} + \\ + d_x + \zeta_x \bar{\varepsilon}_x + s_x \bar{\mu}_x \stackrel{=}{=} -h_x \nabla \times \vartheta. \quad (\text{IV } a)$$

$$e'_x : \frac{d\bar{\mu}_x}{dt} + \bar{m}'_x \nabla \cdot \mathbf{v} + \\ + b_x \nabla \cdot \varepsilon_0 \cdot \mathbf{e} + b'_x \nabla \cdot \mu_0 \cdot \mathbf{m} + \\ + q_x \varepsilon \cdot \mathbf{e}, \mathbf{e} + q'_x \mu \cdot \mathbf{m}, \mathbf{m} + \\ + d'_x + \zeta'_x \bar{\mu}_x - s_x \bar{\varepsilon}_x \stackrel{=}{=} -h'_x \nabla \times \vartheta. \quad (\text{IV } b)$$

## V. Metaelektrische Gleichungen:

$$\begin{aligned}
g_x: \frac{d\bar{\gamma}_x}{dt} + \bar{n}_x \nabla, v + \\
+ k_x \nabla, \varepsilon_0 \cdot e + k'_x \nabla, \mu_0 \cdot m + \\
+ v_x \varepsilon \cdot e, e + v'_x \mu \cdot m, m + \\
+ x_x + y_x \bar{\gamma}_x + z_x \bar{\xi}_x \stackrel{g}{=} \alpha \nabla \times \psi_x. \quad (Va)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g'_x: \frac{d\bar{\xi}_x}{dt} + \bar{n}'_x \nabla, v + \\
+ l'_x \nabla, \varepsilon_0 \cdot e + l'_x \nabla, \mu_0 \cdot m + \\
+ n_x \varepsilon \cdot e, e + n'_x \mu \cdot m, m + \\
+ x'_x + y'_x \bar{\xi}_x - z_x \bar{\gamma}_x \stackrel{g}{=} \beta \nabla \times \chi_x. \quad (Vb)
\end{aligned}$$

## C. Chemische Gleichungen.

## VI. Dichtegleichungen:

$$\begin{aligned}
\frac{d\Psi_i}{dt} + r_i: \nabla, v + \\
+ \sum_j \nabla; u_{ij} \psi_{ij} e + \sum_j \nabla; \mu_{ij} m = \sum_j \nabla \times \beta'_{ij} \bar{\xi}_{ij}. \quad (VIi)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\varphi_{ij} \cdot \frac{d\psi_{ij}}{dt} + \varphi_{ij} \cdot r_{ij}: \nabla, v + \\
- \varphi_i \cdot \nabla; u_{ij} \psi_{ij} e - \varphi_i \cdot \nabla; \mu_{ij} m + \\
- \zeta_{ij} \bar{\varepsilon}_{ij} \cdot \bar{\varepsilon}_{ij} - \zeta'_{ij} \bar{\mu}_{ij} \cdot \bar{\mu}_{ij} - \gamma_{ij} \bar{\gamma}_{ij} \cdot \bar{\gamma}_{ij} - \gamma'_{ij} \bar{\xi}_{ij} \cdot \bar{\xi}_{ij} + \\
- K_{ij} \psi_i \cdot \psi_j + C_{ij} \psi_{ij} + S_{ji} \psi_{ji} \stackrel{g}{=} -\varphi_i \cdot \nabla \times \beta'_{ij} \bar{\xi}_{ij}. \quad (VIij)
\end{aligned}$$

## VII. Chemische Schlußgleichungen.

$$\begin{aligned}
\psi'_x \cdot \frac{d\chi_x}{dt} + A\chi_x \cdot \nabla \cdot \rho v + \\
- u_x \psi_x \cdot \nabla, \varepsilon_0 \cdot e + u'_x \psi_x \cdot \nabla, \mu_0 \cdot m + \\
- d_x \bar{\varepsilon}_x - d'_x \bar{\mu}_x - x_x \bar{\gamma}_x - x'_x \bar{\xi}_x + \\
+ K\psi_x \cdot \psi_x \stackrel{g}{=} -\psi_x \cdot \nabla \times \alpha \bar{\gamma}_x - \chi_x \cdot \nabla \times \beta \bar{\xi}_x. \quad (VII)
\end{aligned}$$

## Zweiter Teil.

## IV. Deduktion der Energiegleichung.

## a) Die Fluxionsglieder.

Das Energieprinzip kann in folgende Form gebracht werden: Aus dem geschlossenen Gleichungssystem muß sich eine skalare Gleichung von der Form

$$\frac{\delta E}{\delta t} + \text{div } \mathfrak{s} = 0 \quad (13)$$

deduzieren lassen, worin  $E$  die Energie pro Volumeinheit und  $\mathfrak{s}$  der gesamte Energiefluß ist. Diese Werte sind zum Teile bekannt, insbesondere die Bewegungsenergie, elektromagnetische Energie, mit Annäherung auch die Wärmeenergie und chemische Energie sind gegebene Funktionen der realen Variablen, von Energieflüssen ist jedoch nur der Poynting'sche oder elektromagnetische Energiefluß bekannt.

Um die Energiegleichung zu gewinnen, muß man in Verallgemeinerung der von Poynting auf die elektromagnetischen Gleichungen angewendeten Methode die vektorischen Gleichungen durch Multiplikation mit einem Vektor, die dyadischen Gleichungen des Systems durch doppelte Multiplikation mit einer Dyade absättigen, d. h. skalar machen und alle diese skalaren Gleichungen addieren, und zwar wird jede Gleichung (mit Ausnahme der Wärmegleichung und der chemischen Schlußgleichungen) vornehmlich mit jener Variablen multipliziert, deren Fluxion sie bestimmt. Die Fluxionsglieder der Gleichungen ergeben hierbei der Hauptsache nach die Fluxion je einer Energie. Hiernach sind alle diese Energien quadratische Funktionen der betreffenden Variablen, sie enthalten aber auch Materialkonstante, welche von  $\vartheta$ ,  $\psi$  und  $\chi$  abhängen.

Dieser letztere Umstand verlangt eine besondere Behandlung der Wärmegleichung und der chemischen Gleichungen bei der Bildung der Energiegleichung. Von den Gleichungen (III), (VI $_{ij}$ ) und (VII) wird hierbei nur der Skalar genommen, was damit zusammenhängt, daß die Wärmeenergie und die chemische

Energie der Hauptsache nach der ersten Potenz der Variablen  $\vartheta$ ,  $\psi$  und  $\chi$  proportional sind.

Die Fluxionsglieder der stofflichen und chemischen Gleichungen sind jedoch nach der Absättigung nur in speziellen Fällen für sich exakt integrierbar, im allgemeinen ist nur die Summe aller stofflichen und chemischen Fluxionsglieder integrierbar. Diese Summe stellt die Fluxion einer skalaren Funktion der stofflichen und chemischen Variablen dar, welche wir die thermochemische Energie  $W$  nennen wollen.

Die Fluxionsglieder der vektorischen Gleichungen müssen jedoch, wie sogleich hervorgehen wird, nach der Absättigung einzeln integrierbar sein, d. h. der betreffende Vektor muß der integrierende Faktor des Fluxionsgliedes sein, eine von den herkömmlichen Annahmen abweichende Forderung von beträchtlicher Tragweite, für welche aber gewichtige Gründe sprechen.

Hiernach muß das Fluxionsglied der Bewegungsgleichung (I) die Form haben:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial t} \mathbf{v}.$$

Denn es ist:

$$\mathbf{v} \cdot \left( \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial t} \mathbf{v} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 \right).$$

Eine Bewegungsgleichung von der Newton'schen Form, welche als Fluxionsglied nur das Produkt

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt}$$

aus Dichte und Beschleunigung enthält, kann das Energieprinzip in jenen Fällen nicht erfüllen, in welchen

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v} \geq 0,$$

also die Kontinuitätsgleichung nicht erfüllt ist, wie dies bei Elektrolyse und Diffusion zweifellos eintritt.

Ganz dasselbe gilt nun auch für die elektromagnetischen Gleichungen (IIa) und (IIb), deren Fluxionsglieder dieselbe

Form haben müssen wie jenes der Bewegungsgleichung. Hingegen müssen in den Gleichungen (II) die lokalen Fluxionen statt der totalen oder körperlichen Fluxionen auftreten. Es folgt dies mit Sicherheit aus der Aberration des Lichtes.

Bezeichne

$$E_1 = \frac{1}{2} \epsilon \cdot \epsilon \cdot \epsilon + \frac{1}{2} m \cdot \mu \cdot m$$

die elektromagnetische Energie. Die elektromagnetischen Gleichungen geben an die Energiegleichung nur die lokale Fluxion  $\frac{\partial E_1}{\partial t}$  ab. Es ist aber

$$\frac{\partial E_1}{\partial t} = \frac{\delta E_1}{\delta t} - \text{div } E_1 v.$$

Wenn und nur wenn in den elektromagnetischen Gleichungen die lokalen Fluxionen auftreten, so tritt in der Energiegleichung die Fluxion eines neuen Energieflusses

$$\delta_1 \frac{\delta}{\delta t} - E_1 v \quad (14)$$

auf. Da dies beobachtungsgemäß der Energiefluß der Aberration des Lichtes ist (vgl. Jaumann, diese Sitzungsber., Bd. CXVII, p. 463), so folgt, daß jede andere Form der Fluxionsglieder der elektromagnetischen Gleichungen die Erklärung der Aberration bei Erfüllung des Energieprinzips unmöglich machen muß. Szarvassi hat bewiesen (diese Sitzungsber., Bd. CXIX, p. 336), daß alle an die Maxwell-Hertz'schen Gleichungen für bewegte Medien anknüpfenden Theorien, welche die Optik bewegter Medien fördern wollen, hierdurch mit dem Energieprinzip in Widerspruch geraten müssen, was insbesondere für die Lorentz'sche und Minkowski'sche Theorie gilt.

Durch die von mir gewählte Form der vektorischen Fluxionsglieder wird die exakte Erfüllung des Energieprinzips der exakten Erfüllung der Forderung der Erhaltung der Bewegungsgröße und der Erhaltung der elektrischen Ladungen in Nichtleitern vorangestellt.

Die Erhaltung der Ladungen bei Temperaturänderungen oder Dichteänderungen des Dielektrikums wird durch die



Glieder  $\frac{1}{2} \frac{d\varepsilon_0}{dt} \cdot \mathbf{e}$ , beziehungsweise  $\frac{1}{2} \frac{d\mu_0}{dt} \cdot \mathbf{m}$  mit hinreichend hoher Genauigkeit gesichert, welche Glieder hauptsächlich aus diesem Grund an die geschlossenen lokalen Fluxionsglieder der elektromagnetischen Gleichungen angehängt werden müssen und deren Einfluß auf die Energiegleichung erst weiter unten p. 403 berücksichtigt werden soll.

In den stofflichen Gleichungen (IV) und (V) treten die totalen Fluxionen der stofflichen Variablen, z. B.  $\bar{\varepsilon}_x$  auf, welche doppelt an tetradische Materialkonstanten  $e_x$  gebunden sind, und diese werden bei der Bildung der Energiegleichung mit derselben Variablen, z. B.  $\bar{\varepsilon}_x$ , abgesättigt, so daß sie den Wert  $\bar{\varepsilon}_x : e_x : \frac{d\bar{\varepsilon}_x}{dt}$  an die Energiegleichung abgeben, welcher deshalb nicht integrabel ist, weil  $e_x$  im allgemeinen von  $\vartheta$ ,  $\psi_x$  und  $\chi_x$  abhängt. Bezeichnen wir mit

$$W'_x = \frac{1}{2} (\bar{\varepsilon}_x : e_x : \bar{\varepsilon}_x + \bar{\mu}_x : e'_x : \bar{\mu}_x + \bar{\gamma}_x : g_x : \bar{\gamma}_x + \bar{\xi}_x : g'_x : \bar{\xi}_x) \quad (15)$$

die stoffliche Energie des Stoffes  $x$ , so ist

$$\begin{aligned} \frac{\delta W'_x}{\delta t} = & \bar{\varepsilon}_x : e_x : \frac{d\bar{\varepsilon}_x}{dt} + \bar{\mu}_x : e'_x : \frac{d\bar{\mu}_x}{dt} + \bar{\gamma}_x : g_x : \frac{d\bar{\gamma}_x}{dt} + \\ & + \bar{\xi}_x : g'_x : \frac{d\bar{\xi}_x}{dt} + \frac{\partial W'_x}{\partial \vartheta} : \frac{d\vartheta}{dt} + \frac{\partial W'_x}{\partial \psi_x} : \frac{d\psi_x}{dt} + \\ & + \frac{\partial W'_x}{\partial \chi_x} : \frac{d\chi_x}{dt} + W'_x \operatorname{div} \mathbf{v}. \quad (16) \end{aligned}$$

Die vier ersten Glieder werden von den Fluxionsgliedern der stofflichen Gleichungen an die Energiegleichung abgegeben, das folgende, welches die Fluxion  $\frac{d\vartheta}{dt}$  enthält, muß von der Wärme Gleichung, das nächste Glied muß von der Dichtegleichung (VI $\kappa$ ) und das vorletzte Glied muß von der chemischen Schlußgleichung (VII) herkommen. Das letzte Glied werden wir erst weiter unten p. 407 berücksichtigen.

Das Energieprinzip fordert also, daß der Faktor  $C$  des Fluxionsgliedes der Wärme Gleichung, welcher die Wärme-

kapazität bei konstanter Deformation pro Volumeinheit darstellt, den Wert

$$C = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \quad (17)$$

und daß die Faktoren der Fluxionsglieder der Dichtegleichungen, beziehungsweise chemischen Schlußgleichungen die Werte

$$\varphi_x = \frac{\partial U_x}{\partial \psi_x}, \quad \psi'_x = \frac{\partial U_x}{\partial \chi_x} \quad (18)$$

haben müssen. Hierbei ist zu bemerken, daß die Gleichungen (VI), welche den durch (18) bestimmten Faktor  $\varphi_i$  noch nicht haben, mit demselben bei der Bildung der Energiegleichung doppelt multipliziert werden müssen.

Hierin ist  $U$  die innere Energie im thermodynamischen Sinne [siehe Gleichung (24)], welche nach Obigem jedenfalls die ganze thermochemische Energie  $W$  einschließen muß.

Schließlich müssen wir noch die Wärmeenergie und chemische Energie bestimmen, womit wir solche Energien meinen, welche von keiner anderen Variablen als von  $\vartheta$ ,  $\psi$  und  $\chi$  abhängen, also nur einen Teil der thermochemischen Energie darstellen. Diese können beliebige Funktionen von  $\vartheta$ ,  $\psi$  und  $\chi$  sein, da solche Funktionen als Bestandteile der inneren Energie  $U$  durch (17) und (18) bereits mitberücksichtigt wurden. Indem wir passende Werte dieser Energien annehmen, disponieren wir über die Koeffizienten  $C$ ,  $\varphi_x$  und  $\psi'_x$  der Grundgleichungen.

Die ganze Energie pro Volumseinheit ist

$$E = V + W = A + U; \quad (19)$$

hierin ist

$$V = \frac{1}{2} \rho v^2 + \frac{1}{2} c \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon + \frac{1}{2} m \cdot \mu \cdot m \quad (20)$$

die Energie der Vektorfelder und  $W$  die thermochemische Energie oder Energie der dyadischen Felder

$$W = W' + W'' \quad (21)$$

Hierin ist

$$W' = \sum_x W'_x$$

die gesamte stoffliche Energie und speziell  $W'_x$  die stoffliche Energie des Stoffes  $x$ , welche in (15) angegeben wurde, und endlich

$$W'' = \sum_x W''_x$$

die nur von  $\vartheta$ ,  $\psi$  und  $\chi$  abhängende Energie, für welche wir den Wert annehmen:

$$W''_i = \frac{1}{2} \Psi_i : \eta_i : \Psi_i + \Psi_i : c_i : \vartheta + \Psi_i : \chi_i, \quad (22)$$

$$W''_{ij} = \frac{1}{2} \psi_{ij} : \eta_{ij} : \psi_{ij} + \psi_{ij} : c_{ij} : \vartheta + \psi_{ij} : \chi_{ij}, \quad (23)$$

worin die  $\eta_x$  und  $c_x$  tetradische Materialkonstanten sind. Ferner können wir nach (19) die gesamte Energie auch anders zerlegen, nämlich in die äußere Energie  $A$  und in die innere Energie  $U$ , welche letztere die Beziehungen (17), (18) erfüllt, und so gewählt werden muß, daß die auf p. 401 erwähnten Glieder  $\frac{1}{2} \frac{d\varepsilon_0}{dt} \cdot \mathbf{e}$ , beziehungsweise  $\frac{1}{2} \frac{d\mu_0}{dt} \cdot \mathbf{m}$  der elektromagnetischen Gleichungen durch die Fluxionsglieder der Wärme Gleichung und der chemischen Gleichungen kompensiert werden. Es muß deshalb

$$U = W - E_0 \quad \text{und} \quad A = V + E_0, \quad (24)$$

worin

$$E_0 = \frac{1}{2} \mathbf{e} \cdot \varepsilon_0 \cdot \mathbf{e} + \frac{1}{2} \mathbf{m} \cdot \mu_0 \cdot \mathbf{m}. \quad (25)$$

Es ist also die innere Energie  $U$  im thermodynamischen Sinne gleich der ganzen Energie  $E$  mit Abzug der Bewegungsenergie, ferner mit Abzug der elektromagnetischen Energie  $E_1$  und überdies mit Abzug des Wertes  $E_0$ , welcher der elektromagnetischen Energie annähernd gleich ist, während man meist die innere Energie als die ganze Energie mit Abzug der Bewegungsenergie definiert. Dieser Unterschied im Betrage

$E_1 + E_0 \doteq 2E_0$  kommt daher, daß die partiellen Differentialquotienten der inneren Energie, welche durch (17) und (18) bestimmt sind, sich auf das System der realen Variablen als unabhängigen Variablen beziehen. Hiernach sind die elektromagnetischen Vektoren unabhängige Variable, während man bei der üblichen Definition der inneren Energie die elektrischen und magnetischen Ladungen als unabhängige Variable annimmt, indem man sie als konstant voraussetzt (vgl. weiter unten p. 526).

## V. Deduktion der Energiegleichung (Fortsetzung).

### b) Die räumlichen Derivationen.

In dem Gleichungssysteme kommen alle möglichen räumlichen Derivationen erster Ordnung vor, es sind dies aber nur vier verschiedene Arten, und zwar wenn  $\mathbf{a}$  ein Vektor und  $\alpha$  eine Dyade ist, die folgenden:

1. die vektorischen Derivationen  $\nabla \cdot \mathbf{a}$  und  $\nabla \times \mathbf{a}$ , welche nur in den vektorischen Gleichungen vorkommen, und
2. die dyadischen Derivationen  $\nabla, \mathbf{a}$  und  $\nabla \times \alpha$ , welche nur in den dyadischen Gleichungen auftreten.

Es ist klar, daß alle diese und nur diese räumlichen Derivationen sich bei der Bildung der Energiegleichung zu der Divergenz des Energieflusses  $\mathfrak{s}$  [siehe Gleichung (13)] zusammensetzen müssen, beziehungsweise können.

Wenn in jener vektorischen Gleichung, welche die Fluxion von  $\mathbf{a}$  bestimmt und also bei der Bildung der Energiegleichung mit  $\mathbf{a} \cdot$  multipliziert wird, die Derivation  $\nabla \cdot \mathbf{a}$  vorkommt, so muß in jener Gleichung, welche die Fluxion der Dyade  $\alpha$  bestimmt und mit  $\alpha :$  multipliziert wird, die Derivation  $\nabla, \mathbf{a}$  auftreten. Diese beiden Derivationsglieder sollen energetisch komplementär genannt werden. Sie geben an die Energiegleichung den Wert

$$\mathbf{a} \cdot \nabla \cdot \alpha + \alpha : \nabla, \mathbf{a} = \text{div } \alpha \cdot \mathbf{a}$$

ab, bestimmen sonach die Divergenz eines Energieflusses  $\alpha \cdot \mathbf{a}$ .

In derselben Weise sind die auf den rechten Seiten der Grundgleichungen (I) bis (VII) stehenden rotorischen räum-

lichen Derivationen komplementär. Das erste Beispiel eines solchen Zusammenhanges lieferten die Stromglieder  $c_0 \nabla \times \mathfrak{m}$  und  $-c_0 \nabla \times \mathfrak{e}$  der elektromagnetischen Gleichungen, welche zusammen die Divergenz des Poynting'schen Energieflusses ergeben:

$$c_0 \mathfrak{e} \cdot \nabla \times \mathfrak{m} - c_0 \mathfrak{m} \cdot \nabla \times \mathfrak{e} = \text{div} (\mathfrak{m} \times \mathfrak{e}).$$

Wenn ferner in der Gleichung für die dyadische Variable  $\beta$  die Derivation  $\nabla \times \alpha$  vorkommt, so muß in der Gleichung für  $\alpha$  die Derivation  $-\nabla \times \beta$  auftreten, denn es ist

$$\beta : \nabla \times \alpha - \alpha : \nabla \times \beta = \text{div} (\alpha \times \beta);$$

es wird also durch diese zwei komplementären Derivationen ein Energiefluß  $\alpha \times \beta$  bestimmt.<sup>1</sup>

Hierdurch werden folgende Werte der in der vorhergehenden Abhandlung chemische Ströme genannten<sup>2</sup> Derivationsglieder der elektromagnetischen Gleichungen gefordert:

$$\zeta = \frac{q}{x} \sum_x (a_x \bar{\varepsilon}_x + b_x \bar{\mu}_x + k_x \bar{\gamma}_x + l_x \bar{\xi}_x - u_x \psi_x), \quad (26)$$

$$\zeta' = \frac{q}{x} \sum_x (a'_x \bar{\varepsilon}_x + b'_x \bar{\mu}_x + k'_x \bar{\gamma}_x + l'_x \bar{\xi}_x + u'_x \psi_x). \quad (27)$$

Hierin bedeutet z. B.

$$a \bar{\varepsilon} = \frac{q}{x} a_1 \bar{\varepsilon} + a_2 \bar{\varepsilon}_c + a_3 \bar{\varepsilon}_s.$$

Das komplementäre Glied steht in (IVa) und bedeutet (vgl. l. c., p. 387):

$$a \nabla, \mathfrak{e} = \frac{q}{x} a_1 \nabla; \mathfrak{e} + a_2 \mathfrak{e}; \nabla + a_3 \nabla \cdot \mathfrak{e}.$$

Die wichtigste räumliche Derivation des Gleichungssystems ist  $\nabla \cdot \Theta$  in der Bewegungsgleichung (I). Diese ist komplementär zu allen Derivationen der Geschwindigkeit  $\mathfrak{v}$  in den dyadischen Gleichungen, da in den elektromagnetischen Gleichungen meiner Theorie Derivationen der Geschwindigkeit überhaupt nicht auftreten.

<sup>1</sup> Dieses vektorische Doppelprodukt habe ich (l. c., p. 391) definiert.

<sup>2</sup> L. c., p. 392.

Hierin ist  $\Theta$  die gesamte Spannungsdyade

$$\Theta \stackrel{g}{=} \sum_x \Theta_x, \quad (28)$$

worin  $\Theta_x$  die Partialspannung des Stoffes  $x$  ist. Wir wollen nachweisen, daß diese den Wert haben muß:

$$\Theta_x \stackrel{g}{=} m_x \bar{\epsilon}_x + m'_x \bar{\mu}_x + n_x \bar{\gamma}_x + n'_x \bar{\xi}_x + \phi_x : R_x \cdot \vartheta + \varphi_x : r_x - W_x, \quad (29)$$

worin  $R_x$  eine von  $\vartheta$  unabhängige tetradische Materialkonstante ist. Hierbei haben wir der Allgemeinheit wegen andere Faktoren  $m_x m'_x n_x n'_x$  der stofflichen Variablen gewählt, welche im Verhältnis  $\omega : 2$  (vergl. (9)) zu den Faktoren  $\bar{m}_x \bar{m}'_x \bar{n}_x \bar{n}'_x$  der komplementären Derivationen in den stofflichen Gleichungen stehen. Damit wird unter anderem die Abhängigkeit der Spannungsdyade von der Temperatur eingeführt, welche hauptsächlich von dem Faktor  $\Theta''$  des Derivationsgliedes  $\Theta'' \cdot \nabla; v$  der Wärme Gleichung abhängt, dessen Wert durch den Ansatz (29) mit bestimmt wird, und zwar muß

$$\Theta'' \stackrel{g}{=} \sum_x \Theta''_x,$$

worin

$$\Theta''_x \stackrel{g}{=} \phi_x : R_x \cdot \vartheta + (m_x - \bar{m}_x) \bar{\epsilon}_x + (m'_x - \bar{m}'_x) \bar{\mu}_x + (n_x - \bar{n}_x) \bar{\gamma}_x + (n'_x - \bar{n}'_x) \bar{\xi}_x. \quad (30)$$

Das Derivationsglied  $\nabla \cdot \Theta$  der Bewegungsgleichung, welches als negative Kraft pro Volumseinheit (mit Ausschluß der Gravitationskraft) bezeichnet werden kann, gibt an die Energiegleichung den Wert  $v \cdot \nabla \cdot \Theta$  ab, welcher entgegengesetzt gleich der durch die Arbeit dieser Kraft erzeugten Fluxion der Bewegungsenergie ist, denn für  $\nabla X = 0$  ist nach (I):

$$v \cdot \nabla \cdot \Theta = - \frac{\delta}{\delta t} \left( \frac{1}{2} \rho v^2 \right)$$

Die komplementären, die Deformationsgeschwindigkeit  $\nabla; v$  enthaltenden Glieder der dyadischen Gleichungen geben den Wert

$$\Theta : \nabla; v$$

an die Energiegleichung ab, welcher also jenen Teil der Arbeit der Spannungen  $\Theta$  darstellt, welcher direkt durch die thermochemische Energie  $W$ , indirekt auch durch die elektromagnetische Energie  $E_1$  aufgebracht wird, wie weiter unten ersichtlich werden wird. Diese beiden komplementären Werte setzen sich zu der Divergenz des Energieflusses  $\Theta \cdot \mathbf{v}$  zusammen.

Wir müssen nun noch nachträglich die Komponente  $-W_x$  der Partialspannung  $\Theta_x$  Gleichung (29) erklären. Diese hat kein komplementäres Glied in den dyadischen Gleichungen, sondern der Wert  $-\mathbf{v} \cdot \nabla W_x$  ist komplementär zu dem Fehlbetrage  $-W_x \operatorname{div} \mathbf{v}$ , welcher nach p. 401 Gleichung (16) sich herausstellte und sich weiterhin ergab, als wir nach (17) und (18) die körperliche Fluxion der thermochemischen Energie  $W$  aus deren totaler Fluxion bildeten.

Da die analogen räumlichen Derivationen  $\epsilon_0 \cdot \nabla \cdot \zeta$ , beziehungsweise  $\mu_0 \cdot \nabla \cdot \zeta'$  der elektromagnetischen Gleichungen mit nahezu denselben Faktoren  $\epsilon_0$ , beziehungsweise  $\mu_0$  behaftet sind als die betreffenden Fluxionsglieder, so kann in Anbetracht der Analogie aller Gleichungen des Systems erwartet werden, daß auch in der Bewegungsgleichung (I) eine räumliche Derivation von der analogen Form  $\rho \nabla X$  auftreten wird. Dann ergibt sich aber, daß  $X$  die Spannungsdyade der Gravitation sein muß, denn durch dieses selbst mit dem Faktor  $\rho$  behaftete Derivationsglied werden nach der Bewegungsgleichung Beschleunigungen bestimmt, welche ceteris paribus nicht von  $\rho$ , also nicht von der Dichte des beschleunigten Körpers abhängen, wodurch eben die Gravitationsbeschleunigungen definiert sind.

Dieses Derivationsglied der Bewegungsgleichung (I) ist energetisch komplementär zu den Gliedern

$$A \chi_x \cdot \nabla \cdot \rho \mathbf{v}$$

der chemischen Schlußgleichungen (VII) und ergibt mit denselben den Energiefluß  $\rho X \mathbf{v}$ , so daß der ganze dynamische Energiefluß den Wert

$$(\Theta + \rho X) \cdot \mathbf{v} \quad (31)$$

hat.

Das Energieprinzip fordert deshalb, daß

$$X = A \sum_x \chi_{xs}. \quad (32)$$

Schließlich stellen wir die Werte sämtlicher aus dem Gleichungssysteme folgender Energieflüsse zusammen:

Name des Energieflusses	Wert desselben (bis auf eine arbiträre, divergenzfrei ver- teilte Komponente)
Dynamischer Energiefluß . . . . .	$(\Theta + \rho X) \cdot \mathbf{v}$
Energiefluß der Aberration des Lichtes.	$-E_1 \mathbf{v}$
Elektrochemischer Energiefluß . . . . .	$\varepsilon_0 \cdot \zeta \cdot \mathbf{e} + \mu_0 \cdot \zeta' \cdot \mathbf{m}$
Thermoelektrischer Energiefluß . . . . .	$f \vartheta \cdot \gamma_0 \cdot \mathbf{e}$
Elektromagnetischer (Poynting'scher) Energiefluß . . . . .	$c_0 \mathbf{e} \times \mathbf{m}$
Energiefluß der Wärmeleitung in elek- trischen Isolatoren . . . . .	$\vartheta \times \sum_x (h_x \bar{\varepsilon}_x + h'_x \bar{\mu}_x)$
Energiefluß der Gravitation . . . . .	$\sum_x (\alpha \bar{\gamma}_x \times \psi_x + \beta \bar{\xi}_x \times \chi_x)$

## VI. Deduktion der Energiegleichung (Schluß).

### c) Die Verwandlungsglieder.

Die sämtlichen, noch nicht berücksichtigten Glieder des Gleichungssystems enthalten weder räumliche noch zeitliche Derivationen und können deshalb nichts zu der Energiegleichung beitragen, weil nur aus Gliedern, welche Fluxionen enthalten, die Fluxion einer Energie, und nur aus Gliedern, welche räumliche Derivationen enthalten, die Divergenz eines Energieflusses gebildet werden kann.

Die Beträge, welche diese noch übrigen Glieder an die Energiegleichung abgeben, müssen sich deshalb paarweise (eventuell gruppenweise) aufheben. Deshalb mögen sie Verwandlungsglieder genannt werden, denn sie bestimmen entgegengesetzte Fluxionen jener zwei Energien, welche



durch die Fluxionsglieder jener zwei Gleichungen bestimmt werden, welche diese komplementären (sich paarweise in der Energiegleichung aufhebenden) Glieder angehören, also bestimmen sie eine direkte Verwandlung dieser beiden Energien ineinander. Da diese zwei Gleichungen aber wieder durch andere Verwandlungsglieder an andere Gleichungen des Systems gekoppelt sind, so gibt es auch indirekte Energieverwandlungen, welche man Energieverwandlungen mit Zwischenreaktionen nennen kann.

Die Bewegungsgleichung hat kein Verwandlungsglied, also verwandelt sich die Bewegungsenergie niemals direkt, sondern nur unter Vermittlung des dynamischen Energieflusses in andere Energien.

Die Verwandlungsglieder lassen sich in drei Gruppen teilen:

1. Die Schwingungsglieder. Ein solches ist ein Glied, welches die Variable  $\alpha$  enthält und in einer Gleichung steht, welche die Fluxion der Variablen  $\beta$  bestimmt. Das komplementäre Verwandlungsglied enthält dann  $\beta$  und steht in der Gleichung, welche die Fluxion von  $\alpha$  bestimmt. Diese beiden Glieder können mit entgegengesetztgleichen Materialkonstanten behaftet sein und bestimmen dann eine direkte und umkehrbare Verwandlung der durch  $\alpha$  bestimmten in die von  $\beta$  abhängende Energie. Das so gekoppelte Gleichungspaar bestimmt eine Eigenschwingung ( $\alpha\beta$ ) des Mediums, d. h. die Aussendung einer Spektrallinie. Sind die beiden Schwingungsglieder energetisch nicht genau komplementär, wie dies z. B. für die mit  $S_{ij}$ , beziehungsweise  $S_{ji}$  behafteten Schwingungsglieder der chemischen Gleichungen ( $VI_{ij}$ ), beziehungsweise ( $VI_{ji}$ ) zutrifft, so werden diese Schwingungen ( $\psi_{ij}\psi_{ji}$ ) überdies von Temperaturschwingungen begleitet.

2. Die Dämpfungsglieder. Dies sind Glieder, welche eine Variable  $\alpha$  enthalten und in derselben Gleichung stehen, welche die Fluxion von  $\alpha$  bestimmt. Diese Glieder sind in halbwegs idealen Medien, soweit sie den stofflichen Gleichungen angehören, mit sehr kleinen Materialkonstanten behaftet, während umgekehrt in den elektromagnetischen Gleichungen die Schwingungsglieder mit im allgemeinen verschwindend

kleinen Konstanten behaftet sind, so daß elektromagnetische Schwingungen mit direkter Energieverwandlung nicht möglich sind, sondern nur unter Vermittlung des Poynting'schen Energieflusses eintreten können (vgl. p. 446).

3. Die quadratischen Verwandlungsglieder. Einige dieser Glieder sind Quadraten dyadischer Variablen  $\alpha \cdot \alpha$  proportional und stehen dann entweder in der Wärme Gleichung, oder in den chemischen Gleichungen. Sie sind komplementär zu den entsprechenden Dämpfungsgliedern der dyadischen Gleichungen.

Andere dieser quadratischen Verwandlungsglieder enthalten Quadrate des elektrischen oder magnetischen Vektors und stehen dann entweder in der Wärme Gleichung oder in den stofflichen Gleichungen. Diese sind komplementär zu den Dämpfungs(Leitungs)gliedern der elektromagnetischen Gleichungen. Das Energieprinzip fordert also folgende Werte der (zum Teil akzidentellen) Leitfähigkeiten  $\gamma$  und  $\gamma'$  in den elektromagnetischen Gleichungen. Es bedeutet:

$$\gamma = \gamma_0 + \sum_x \gamma_x, \quad \gamma' = \gamma'_0 + \sum_x \gamma'_x, \quad \gamma'' = \gamma''_0 + \sum_x \gamma''_x, \quad (33)$$

worin

$$\begin{aligned} \gamma_x &= \frac{g}{\epsilon} - (p_x \bar{\epsilon}_x + q_x \bar{\mu}_x + v_x \bar{\gamma}_x + n_x \bar{\xi}_x) \cdot \epsilon, \\ \gamma'_x &= \frac{g}{\mu} - (p'_x \bar{\epsilon}_x + q'_x \bar{\mu}_x + v'_x \bar{\gamma}_x + n'_x \bar{\xi}_x) \cdot \mu, \\ \gamma''_x &= \frac{g}{\epsilon} - (p''_x \bar{\epsilon}_x + q''_x \bar{\mu}_x + v''_x \bar{\gamma}_x + n''_x \bar{\xi}_x). \end{aligned} \quad (34)$$

Die Dämpfungsglieder und die komplementären quadratischen Verwandlungsglieder bestimmen nichtumkehrbare Energieverwandlungen, vorausgesetzt, daß die Koeffizienten derselben konstant sind. Da aber diese Koeffizienten noch von den realen Variablen in geringem Maße abhängen können, so können auch diese Energieverwandlungen ausnahmsweise teilweise umkehrbar sein.

Da die komplementären Glieder des Gleichungssystems an der Gleichheit ihrer Materialkonstanten erkannt werden können, übersieht man nach obigen Anleitungen mit Leichtigkeit, daß sie sich in der Energie Gleichung kompensieren, beziehungs-

weise zu den Divergenzen der angegebenen Energieflüsse sowie zu den körperlichen Fluxionen der angegebenen Energien zusammensetzen, womit bewiesen ist, daß das Gleichungssystem das Energieprinzip exakt erfüllt.

Das Gleichungssystem hat noch eine große Entwicklungsfähigkeit. Bei jedem Versuch einer weiteren Durchbildung desselben muß nun bei jeder Abänderung oder Hinzufügung eines Gliedes sogleich das komplementäre Glied abgeändert, beziehungsweise hinzugefügt werden, wodurch das Energieprinzip außer seiner negativen (auswählenden) Wirksamkeit noch eine bedeutende positiv heuristische Wirkung entfaltet.

Die letztere hängt natürlich wesentlich zusammen mit der physikalischen Deutung, welche man den realen Variablen des Gleichungssystems beilegt. Die negative (auswählende) Wirksamkeit des Energieprinzips hängt aber mit der Beziehung des Gleichungssystems auf natürliche Vorgänge (mit der physikalischen Deutung der realen Variablen) kaum zusammen, denn die physikalischen Prinzipien sind, wie ich (diese Sitzungsber., Bd. CXVI, p. 397) betonte, als Gesetze über die Form (nicht über die Bedeutung oder den physikalischen Inhalt) des Gleichungssystems aufzufassen.<sup>1</sup> Tatsächlich könnte man sehr leicht die gesamten, in den vorhergehenden Kapiteln mitgeteilten Ausführungen in eine axiomatisch scharfe Form bringen, indem man alle Bemerkungen über die physikalische Bedeutung der Variablen des Gleichungssystems streicht, welche nur der größeren Anschaulichkeit wegen eingeflochten wurden. Nur die geometrischen und kinematischen Größen, also von den Feldvariablen nur die Geschwindigkeit  $v$  müssen von Anfang an ihrer physikalischen Bedeutung nach hinreichend definiert werden. Alle anderen realen Variablen werden durch das Gleichungssystem selbst insofern definiert, als es keine Mühe macht und wohl keine Zweideutigkeit mit sich bringt, wenn man die natürlichen Vorgänge aufsucht, deren Bilder die einfachsten Integrale des Gleichungssystems sind.

---

<sup>1</sup> Szarvassi (diese Sitzungsber., Bd. CXIX, p. 294) kommt selbständig zu der gleichen Auffassung.

### VII. Erhaltung der Bewegungsgröße und Flächensatz. Materialität der Spannungsdyaade.

Die Evidenz des dritten Newton'schen Axioms der Gleichheit von Kraft und Gegenkraft beruht auf den Voraussetzungen der Realität der Kräfte und der Undurchdringlichkeit der Materie. Wenn im Falle der relativen Ruhe der Massen eines Systems gegeneinander überhaupt noch reale Kräfte vorhanden sind, so muß das Gegenwirkungsprinzip gelten, weil sonst das Massensystem als ganzes durch diese inneren Kräfte eine Beschleunigung erfahren würde. Dies gilt für translative Beschleunigungen auch dann noch, wenn man die Annahme der Undurchdringlichkeit der Materie aufgibt, d. h. körperliche Fluxionen der Dichte

$$\frac{\delta \rho}{\delta t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v},$$

also Abweichungen von der Kontinuitätsgleichung zuläßt. Denn für das ganze Massensystem bleibt doch das Raumintegral der Dichte, bei translativer Bewegung also auch die Bewegungsgröße erhalten.

In allgemeinen Fällen hat jedoch das dritte Newton'sche Axiom keine Evidenz. Wenn z. B. eine zylindrische Wassermasse bei dauernder Abwesenheit von äußeren Kräften um ihre Achse rotiert und ferner in derselben Salz mit ungleichförmiger Konzentration gelöst ist, jedoch so, daß die Konzentration dauernd nur von dem Abstände von der Rotationsachse und der Zeit abhängt, so wird nun Diffusion eintreten, durch welche das Trägheitsmoment geändert wird. Es entsteht nun die Frage, ob hierbei die Bewegungsgröße oder ob die Bewegungsenergie dieses frei rotierenden Körpers erhalten bleibt. Beides kann hier, da die Kontinuitätsgleichung nicht erfüllt ist, nicht gleichzeitig der Fall sein und ich ziehe in zweifelhaften Fällen die Erhaltung der Energie entschieden vor.

Ich fasse das Gegenwirkungsprinzip nur als ein Gesetz über die Form der Bewegungsgleichung (I) des Gleichungssystems auf, welches derselben folgende Bedingungen auferlegt:

1. Die Bewegungsgleichung darf kein Verwandlungsglied enthalten. Denn das Raumintegral eines solchen, gar nicht von räumlichen Derivationen abhängenden Gliedes über den ganzen von dem betrachteten Vorgang eingenommenen Raum kann unmöglich identisch verschwinden und dann hätte auch das Raumintegral der Fluxion der Bewegungsgröße einen von Null verschiedenen Wert.

2. Die Bewegungsgleichung darf keine rotorische räumliche Ableitung enthalten, weil sonst der Flächensatz nicht erfüllt werden könnte. Es darf also

- a) kein Glied, welches die Ableitungen  $\nabla \times \mathbf{v}$ ,  $\nabla \times \mathbf{e}$  oder  $\nabla \times \mathbf{m}$  enthält, in der Bewegungsgleichung vorkommen, während in den sonst analogen elektromagnetischen Gleichungen die Stromglieder  $\nabla \times \mathbf{m}$  und  $\nabla \times \mathbf{e}$  beträchtlichen Einfluß haben;
- b) es muß die Spannungsdyade  $\Theta$  und die Spannungsdyade  $\mathbf{X}$  der Gravitation symmetrisch sein, weil sonst die Derivationen  $\nabla \cdot \Theta$ , beziehungsweise  $\nabla \mathbf{X}$  rotorische Glieder enthalten würden.<sup>1</sup>

3. Es muß hierbei vorausgesetzt werden, daß das Newtonsche Gravitationsgesetz aus dem übrigen Gleichungssysteme deduziert werden kann, denn nur wenn gerade dieses Gravitationsgesetz gilt, ist ein Glied von der Form  $\rho \nabla \mathbf{X}$  in der Bewegungsgleichung zulässig und notwendig vorhanden. Die Unabhängigkeit der Gravitationsbeschleunigung von der beschleunigten Masse fordert nach dem Gegenwirkungsprinzip die Proportionalität der Gravitationskraft mit der anziehenden Masse. Es ist dies der größte Erfolg des Gegenwirkungsprinzips, denn diese Proportionalität der Gravitation mit der anziehenden Masse wurde (sehr lange nach Newton) durch die terrestrischen Gravitationsversuche bestätigt.

4. Das Gegenwirkungsgesetz würde verlangen, daß das Fluxionsglied der Bewegungsgleichung die Form hat:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\delta\rho}{\delta t} \mathbf{v}.$$

<sup>1</sup> Für die elastische Spannungsdyade ist diese Forderung stets berücksichtigt worden. In allgemeiner Fassung spricht dieselbe auch Hamel (Math. Ann., 66, p. 364) aus.

Es wurde jedoch schon eingangs dieses Kapitels gezeigt, daß die Form dieses Fluxionsgliedes aus dem Energieprinzip und nicht aus dem Gegenwirkungsprinzip bestimmt werden muß. Die hierdurch bewirkte Abweichung von dem Gegenwirkungsprinzip ist jedoch unmeßbar klein.

Die Symmetrie der Spannungsdyade fordert zufolge des Energieprinzips (vgl. weiter oben p. 406), daß die energetisch komplementären Glieder symmetrisch sind. Die sämtlichen räumlichen Derivationen der Geschwindigkeit, welche in dem übrigen Gleichungssystem vorkommen, müssen also aus diesen triftigen prinzipiellen Gründen exakt symmetrisch sein. Hiegegen verstoßen alle früheren an die Maxwell'sche Theorie anknüpfenden Theorien, da sie, wie diese, einen Einfluß der Rotation des Mediums auf elektromagnetische Vorgänge annehmen. Zuzufolge dessen ist die Maxwell-Hertz'sche elektromagnetische Spannungsdyade unsymmetrisch, was zur Folge haben würde, daß ein dynamisch abgeschlossenes System durch die inneren Maxwell'schen Kräfte im allgemeinen in Rotation geraten müßte (vgl. p. 429).

In meinem Gleichungssystem kommen räumliche Derivationen der Geschwindigkeit in den elektromagnetischen Gleichungen (IIa) und (IIb) überhaupt nicht vor, in den übrigen Gleichungen sind sie streng symmetrisch. Es bedeutet

$$m \nabla, \mathbf{v} = \frac{1}{2} m_0 (\nabla; \mathbf{v} + \mathbf{v}; \nabla) + m_3 \operatorname{div} \mathbf{v}. \quad (35)$$

Überdies fordert das Gegenwirkungsprinzip, daß das Integral der Spannungsdyade  $\Theta$  über die Grenzfläche eines dynamisch abgeschlossenen Raumes verschwindet. Dies läßt erkennen, daß die Spannungsdyade durch eine reale Veränderung des Mediums bewirkt wird, welche in der indifferenten Grenzschaale (vgl. weiter oben p. 395) des betrachteten Vorganges verschwindet. Wir erkennen sonach, daß die Spannungsdyade nicht nur symmetrisch, sondern auch eine Funktion der realen Variablen des Systems sein muß.

Ich gehe aber noch weiter, da ich die Unbegrenztheit (die Erstreckung bis ins Unendliche) der Kraftfelder der älteren Theorien für unnatürlich halte. Deshalb stelle ich das Prinzip

der Materialität der Spannungsdyade und der Materialität des Gravitationspotentials als heuristische Hypothese auf, welche besagt, daß die Spannungsdyade und das Gravitationspotential keine Funktion der realen vektorischen Variablen ist, sondern daß Spannungsdyade und Gravitationspotential ganz allgemein durch eine Zustandsgleichung als Funktion der realen dyadischen Variablen des Gleichungssystems bestimmt ist. Nur in dem isotropen Drucke war früher ein Fall der Materialität einer Spannungsdyade bekannt, welcher durch eine Zustandsgleichung als Funktion der Dichte, der Temperatur und des chemischen Zustandes des Mediums bestimmt ist. Gleichung (29) stellt die allgemeine Zustandsgleichung meiner Theorie dar, welche alle Kraftwirkungen mit Ausnahme der Gravitation beschreibt. Aber auch bei der Aufstellung einer Nahwirkungstheorie der Gravitation hat sich das Prinzip der Materialität des Gravitationspotentials heuristisch wirksam erwiesen.

### VIII. Prinzip der Erhaltung des Stoffes.

Außer der Bewegungsgleichung haben nur noch die dyadischen Gleichungen (VI*i*) die Eigentümlichkeit, daß sie keine Verwandlungsglieder, sondern nur zeitliche und räumliche Derivationen enthalten.

Hierin ist  $r_i$  eine in isotropen Medien skalare, in anisotropen Medien aber tetradische Materialkonstante, welche denselben Skalar hat, wie die Variable  $\Psi_i$ . Es muß, wie wir sogleich einsehen werden, die Beziehung gelten:

$$I : \Psi_i I \stackrel{g}{=} I : r_i \stackrel{g}{=} P_i I. \quad (36)$$

Mit  $P_i$  bezeichnen wir eine skalare Variable, deren Bedeutung sich sogleich ergeben wird.

Integrieren wir die Gleichung (VI*i*) über den ganzen von dem betrachteten Vorgang eingenommenen Raum  $\tau$ , so verschwindet das Integral der räumlichen Derivationen und wir erhalten:

$$\int_{\tau} d\tau \left( \frac{d}{dt} \Psi_i + r_i : \nabla, v \right) \stackrel{g}{=} 0.$$

Multiplizieren wir mit  $I$ ; so ergibt sich [vgl. Gleichung (39) weiter unten]:

$$\int_i d\tau \left( \frac{d}{dt} P_i + P_i \operatorname{div} \mathbf{v} \right) = \int_i d\tau \frac{\delta}{\delta t} P_i = 0. \quad (37)$$

Es gibt nur eine einzige Variable (außer der Energie), deren Raumintegral unbedingt erhalten bleibt und diese ist die Dichte eines chemischen Elementes. Es bedeutet also  $P_i$  die Dichte der chemischen Komponente  $i$  (siehe weiter oben p. 390) und die Gleichung (37) spricht die Erhaltung der Masse jeder der chemischen Komponenten  $i$  in einem stofflich geschlossenen Raum aus.

### Dritter Teil.

#### IX. Theorie der Elastizität.

Betrachten wir zunächst nicht elektrolysierbare und nicht diffusionsfähige Medien, in welchen die Materialkonstanten  $\alpha$  und  $\beta$  verschwindend kleine Werte haben. Für diese nehmen die Gleichungen (VI) die Form an:

$$\frac{d}{dt} \Psi + r : \nabla, \mathbf{v} = 0. \quad (38)$$

Eine derartige Gleichung gilt für jede Komponente  $i$  des Mediums, und wir lassen darum den Index  $i$  hier weg. Hierin bedeutet

$$\nabla, \mathbf{v} = \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\alpha + 3\beta} (\nabla; \mathbf{v} + \mathbf{v}; \nabla) + \frac{\beta}{\alpha + 3\beta} \operatorname{div} \mathbf{v}, \quad (39)$$

worin  $\alpha$  und  $\beta$  skalare Materialkonstante sind. Dieser Ansatz ist möglichst allgemein gewählt, jedoch so, daß  $\nabla, \mathbf{v}$  symmetrisch ist (vgl. p. 414) und daß

$$I : \nabla, \mathbf{v} = \operatorname{div} \mathbf{v},$$

was nach obigem durch das Prinzip der Erhaltung des Stoffes gefordert wird.

Die Fluxion der Dyade  $\Psi$ , welche wir elastische Dyade nennen wollen und deren Skalar die Dichte  $P$  ist, hängt hier-



nach ebenso wie die Fluxion aller anderen dyadischen Variablen des Systems von der Deformationsgeschwindigkeit  $\nabla, \mathbf{v}$  ab, hier ist aber nach Gleichung (38) diese Abhängigkeit eine ganz reine und ausschließliche, woraus sich die idealen elastischen Spannungen ergeben.

Der nicht von den stofflichen Variablen abhängende Teil der Spannungsdyade hat nach (29) den Wert

$$\Theta \stackrel{9}{=} \varphi : r - W + \Psi : R \cdot \vartheta, \quad (40)$$

worin nach (18), (22) und (24), falls  $\eta$  und  $c$  nicht von  $\Psi$  abhängen:

$$W = \frac{1}{2} \Psi : \eta : \Psi + \Psi : c : \vartheta + \Psi : \chi \quad (41)$$

und

$$\varphi \stackrel{9}{=} \Psi : \eta + \vartheta : c + \chi. \quad (42)$$

Lassen wir die von der thermischen Dyade  $\vartheta$  und von  $\chi$  abhängenden Komponenten der Spannungsdyade zunächst außer Betracht, so hat diese den Wert

$$\Theta \stackrel{9}{=} \Psi : \eta : r - \frac{1}{2} \Psi : \eta : \Psi. \quad (43)$$

Dies ist die Spannungsdyade solcher idealer elastischer Medien, deren Moduln nicht von der Temperatur abhängen und welche bei adiabatischer Deformation keine Temperaturänderung erfahren und diese wollen wir zunächst berechnen.

Die folgende Elastizitätstheorie, nach welcher die Fluxion der Spannung  $\Theta$  durch die Deformationsgeschwindigkeit nach Gleichung (38) bestimmt wird, ist prinzipiell verschieden von der klassischen Elastizitätstheorie, nach welcher die Spannung durch die Deformation bestimmt wird, und es soll nun gezeigt werden, daß die experimentell kontrollierbaren Folgerungen aus beiden Theorien mit hinreichender Präzision übereinstimmen.

Wir haben zu diesem Ende einen schwierigen Rechnungsweg zu verfolgen und müssen uns einige, wenn auch sehr geringfügige Vernachlässigungen gestatten, ehe wir mit der klassischen Elastizitätstheorie zusammentreffen, aber letztere

muß denselben Weg in umgekehrter Richtung gehen, wenn sie zeigen will, daß ihre Annahmen und Folgerungen mit dem Energieprinzip in Einklang stehen und sie kann deshalb diesen Beweis schwerlich exakt, sondern wohl nur mit einigen geringfügigen Vernachlässigungen führen. Auch das Entropieprinzip erfüllt nur meine Elastizitätstheorie unmittelbar, wie weiter unten in Kapitel LIII nachgewiesen wird.

Wir haben zu zeigen, daß die elastische Spannungsdyade (43) mit großer Annäherung dem symmetrischen Teil

$$\frac{1}{2}(\Phi + \Phi_c) \stackrel{g}{=} a i; i + b j; j + c f; f \quad (44)$$

der Deformationsdyade  $\Phi$  proportional ist. Hierin sind  $i j f$  Einheitsvektoren in den Hauptrichtungen der Deformation und  $a b c$  die Hauptdehnungen.

Die Deformationsdyade  $\Phi$  ist der derivierten Dyade  $\nabla; u$  der Verschiebungen  $u$  nur dann gleich, wenn man als Dehnung das Verhältnis der Verlängerung zu der schließlichen Länge einer Strecke bezeichnen würde, was nicht üblich ist. Eine homogene Deformation  $\Phi$  wird vielmehr definiert durch

$$r_0 \cdot \Phi = r - r_0 \quad \text{oder} \quad (r - u) \cdot \Phi = u, \quad (45)$$

worin  $r_0$  den Ortsvektor der anfänglichen Lage eines Punktes des Mediums, welcher bei Kenntnis der Geschwindigkeitsverteilung auf seiner Bahn verfolgt werden kann, ferner  $r$  den Ortsvektor desselben nach erfolgter Deformation, also  $r - r_0$  die Verschiebung bezeichnet. Hiernach ist

$$\begin{aligned} r \cdot \Phi &= u \cdot (I + \Phi), \\ u &= r \cdot \Phi \cdot (I + \Phi)^{-1}. \end{aligned}$$

Andrerseits ist aber für eine homogene Deformation, und eine solche ist jede Deformation, in den kleinsten Teilen des Raumes

$$u = r \cdot \nabla; u,$$

also endlich

$$\nabla; u \stackrel{g}{=} \Phi \cdot (I + \Phi)^{-1}. \quad (46)$$

Eine solche reziproke Dyade läßt sich in eine Reihe entwickeln, welche konvergiert in dem Intervalle

$$-I \stackrel{g}{\leq} \Phi \stackrel{g}{\leq} I,$$

d. h. solange die Hauptdehnungen  $abc$  echte Brüche sind, also noch für sehr große Deformationen. Es ist

$$(I + \Phi)^{-1} \stackrel{g}{=} I - \Phi + \Phi \cdot \Phi - \Phi \cdot \Phi \cdot \Phi + \dots \quad (47)$$

Wir erhalten sonach

$$\nabla; \mathbf{u} \stackrel{g}{=} \Phi - \Phi \cdot \Phi + \Phi \cdot \Phi \cdot \Phi - \dots \quad (48)$$

Nun müssen wir die Beziehung der Fluxion der derivierten Dyade der Verschiebungen zu der Deformationsgeschwindigkeit ableiten. Da letztere nach (39) symmetrisch ist, so können wir, ohne die Allgemeinheit der Rechnung zu beeinträchtigen,

$$\text{rot } \mathbf{v} = 0$$

setzen, indem wir z. B. dem Koordinatensystem stets eine solche Rotation erteilen, daß diese Beziehung in dem auf seiner Bewegung verfolgten kleinen Teile des Mediums stets erfüllt ist. Dann ist nach (11):

$$\frac{d}{dt} \nabla; \mathbf{u} = \frac{\partial}{\partial t} \nabla; \mathbf{u} + \mathbf{v} \cdot \nabla; \nabla; \mathbf{u}.$$

Ferner ist

$$\mathbf{v} = \frac{d}{dt} \mathbf{u} = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{u} + \mathbf{v} \cdot \nabla; \mathbf{u},$$

also

$$\nabla; \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{u} = \nabla; \mathbf{v} - \nabla; (\mathbf{v} \cdot \nabla; \mathbf{u}).$$

Ferner kann man die derivierte Dyade des Produktes einer Dyade und eines Vektors nach folgender Rechenregel entwickeln:<sup>1</sup>

$$\nabla; (\mathbf{v} \cdot \nabla; \mathbf{u}) \stackrel{g}{=} (\nabla; (\mathbf{u}; \nabla)) \cdot \mathbf{v} + (\nabla; \mathbf{v}) \cdot (\nabla; \mathbf{u}).$$

<sup>1</sup> Siehe Jaumann, Bewegungslehre, p. 392, § 527.

Endlich ist

$$\mathbf{v} \cdot \nabla; (\nabla; \mathbf{u}) \stackrel{9}{=} (\nabla; (\mathbf{u}; \nabla)) \cdot \mathbf{v}.$$

Setzt man dies, rückwärts schreitend, in die obigen Gleichungen ein, so erhält man

$$\frac{d}{dt} \nabla; \mathbf{u} = \nabla; \mathbf{v} - (\nabla; \mathbf{v}) \cdot (\nabla; \mathbf{u}).$$

Es ergibt sich also schließlich

$$\nabla; \mathbf{v} \stackrel{9}{=} \left( \frac{d}{dt} \nabla; \mathbf{u} \right) \cdot (I - \nabla; \mathbf{u})^{-1}. \quad (49)$$

Hieraus folgt

$$\mathbf{v}; \nabla \stackrel{9}{=} (I - \mathbf{u}; \nabla)^{-1} \cdot \left( \frac{d}{dt} \mathbf{u}; \nabla \right), \quad (50)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = \left( \frac{d}{dt} \nabla; \mathbf{u} \right) : (I - \nabla; \mathbf{u})^{-1}. \quad (51)$$

Die reziproken Dyaden können wir nach (47) in Reihen entwickeln. Wir nehmen nun an, daß die Deformationen homolog erfolgen, d. h. daß nur die Hauptdehnungen beliebige Funktionen der Zeit sind, die Hauptdehnungsrichtungen aber ihre Lage im Körperelemente bewahren oder, präziser ausgedrückt, daß die Dyaden  $\nabla; \mathbf{u}$  und  $\frac{d}{dt} \nabla; \mathbf{u}$  homolog sind, d. h. gleiche Hauptrichtungen haben. Alle vorhandenen Beobachtungen beziehen sich nur auf solche homologe Deformationen und da man die Reihenfolge homologer Dyaden in Produkten vertauschen darf, so erleichtern wir uns mit dieser zulässigen Einschränkung die Rechnung ungemein. Es ergibt sich sonach:

$$\begin{aligned} \nabla; \mathbf{v} &\stackrel{9}{=} \frac{d}{dt} \left( \nabla; \mathbf{u} + \frac{1}{2} (\nabla; \mathbf{u}) \cdot (\nabla; \mathbf{u}) + \dots \right), \\ \mathbf{v}; \nabla &\stackrel{9}{=} \frac{d}{dt} \left( \mathbf{u}; \nabla + \frac{1}{2} (\mathbf{u}; \nabla) \cdot (\mathbf{u}; \nabla) + \dots \right), \\ \operatorname{div} \mathbf{v} &= \frac{d}{dt} \left( \operatorname{div} \mathbf{u} + \frac{1}{2} (\nabla; \mathbf{u}) : (\nabla; \mathbf{u}) + \dots \right), \end{aligned} \quad (52)$$

was für beliebig rasche und sehr große, aber homologe Deformationen gilt. Führen wir statt  $\nabla; \mathbf{u}$  nach (48) die Deformationsdyade  $\Phi$  ein, so ergibt sich

$$\nabla; \mathbf{v} \stackrel{9}{=} \frac{d}{dt} \left( \Phi - \frac{1}{2} \Phi \cdot \Phi + \dots \right) \quad (53)$$

und schließlich unter Berücksichtigung von (39)

$$\mathbf{r} : \nabla, \mathbf{v} \stackrel{9}{=} \frac{d}{dt} \left( \mathbf{r} : [\Phi] - \frac{1}{2} [\Phi]^2 + \dots \right), \quad (54)$$

worin

$$[\Phi] = \frac{\alpha}{\alpha + 3\beta} \frac{\Phi + \Phi_c}{2} + \frac{\beta}{\alpha + 3\beta} \Phi : I,$$

$$[\Phi]^2 = \frac{\alpha}{\alpha + 3\beta} \frac{\Phi \cdot \Phi + \Phi_c \cdot \Phi_c}{2} + \frac{\beta}{\alpha + 3\beta} \Phi : \Phi.$$

Jetzt können wir die Grundgleichung (38) integrieren. Wir setzen die dyadische Integrationskonstante gleich Null, d. h. wir zählen die Verschiebungen  $\mathbf{u}$  von einem spannungslosen Anfangszustand aus und erhalten

$$\Psi \stackrel{9}{=} -\mathbf{r} : \left( [\Phi] - \frac{1}{2} [\Phi]^2 + \dots \right). \quad (55)$$

Die elastische Spannungsdyade  $\Theta$  hat also nach (43) den Wert

$$\Theta \stackrel{9}{=} -(\mathbf{r} : \boldsymbol{\eta} : \mathbf{r}) : [\Phi] + \frac{1}{2} ((\mathbf{r} : \boldsymbol{\eta} : \mathbf{r}) : [\Phi]^2 -$$

$$- [\Phi] : (\mathbf{r} : \boldsymbol{\eta} : \mathbf{r}) : [\Phi]) - \dots \quad (56)$$

Es folgt also, daß die elastische Spannungsdyade in erster Annäherung der Deformation proportional ist, bei starken Deformationen aber weniger rasch als diese wächst, was den Beobachtungen bestens entspricht.

Die tetradische Materialkonstante  $\mathbf{r} : \boldsymbol{\eta} : \mathbf{r}$  ist die Elastizitätstetrade<sup>1</sup> (Modultetrade) des im allgemeinen anisotropen Mediums. Da diese auch in triklinen Krystallen noch sym-

<sup>1</sup> Vgl. W. Voigt, Gött. Nachr. 1900, p. 355; E. Waelsch, Compt. rend. juillet 1906, Wiener Monatshefte 1906, p. 270.

metrisch ist, haben wir uns in obiger Rechnung gestattet,  $r$  und  $\eta$  als symmetrische Tetraden zu behandeln. Die Elastizitätstetrade ist die einzige tetradische Materialkonstante, welche bekannt war. In meinem Gleichungssystem spielen aber zahlreiche tetradische Materialkonstanten eine wichtige Rolle, ja dürften die meisten Materialkonstanten der dyadischen Gleichungen im allgemeinen tetradisch sein, wenn auch ihre Anisotropie eine sehr geringe ist.

In isotropen Medien sind alle Materialkonstanten skalar, auch die Elastizitätstetrade  $\eta r^2$  ist ein positiver skalarer Wert. Der Torsionsmodul isotroper Medien hat nach (56) den Wert

$$K = +\eta r^2 \frac{\alpha}{\alpha + 3\beta}.$$

Der Lamé'sche Modul hat den Wert

$$\lambda = +\eta r^2 \frac{\beta}{\alpha + 3\beta}.$$

Da nun  $\Psi$  als Funktion der Deformation bekannt ist, so ist es leicht, auch den in (40) angegebenen, der Temperatur proportionalen Teil der elastischen Spannungsdyaide  $\Psi : R : \vartheta$  zu berechnen.

### X. Zustandsgleichung der Gase.

In Gasen sind sämtliche Größen in (18), (24) und (22) skalar und diese Gleichungen nehmen die Form an:

$$P = \rho \varphi - W + R \rho T, \quad (57)$$

$$W = \frac{1}{2} \eta \rho^2 + c \rho T + \rho \chi, \quad (58)$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \rho} (\eta \rho^2) + c T + \chi. \quad (59)$$

Hierin ist  $P$  die Spannungsdyaide, d. i. der isotrope Druck des Gases,  $\rho$  dessen Dichte und  $T$  die absolute Temperatur. Hieraus folgt:

$$P = R \rho T + \frac{1}{2} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} (\eta \rho^2) - \frac{1}{2} \eta \rho^2. \quad (60)$$

Dies ist die Zustandsgleichung der Gase, jedoch muß noch über die Materialkonstante  $\eta$  disponiert werden. Es ist höchst unwahrscheinlich, daß bei den ungemein starken Verdichtungen, welchen man die Gase unterwerfen kann, diese Materialkonstante sich als ganz unabhängig von der Dichte erweisen sollte, sondern es ist natürlicher eine (im einfachsten Falle lineare) Abhängigkeit anzunehmen und zu setzen:

$$\eta = -\alpha + \beta\rho, \quad (61)$$

worin  $\alpha$  und  $\beta$  zwei sehr kleine positive Materialkonstanten sind.

Die Zustandsgleichung der Gase hat hiernach die Form

$$P = RT\rho - \frac{1}{2}\alpha\rho^2 + \beta\rho^3. \quad (62)$$

Diese Zustandsgleichung ist wesentlich einfacher als die bisher aufgestellten, nähert sich im Typus der Reihe von Kamerlingh Onnes<sup>1</sup> und ist wohl die einfachste, welche noch die kritischen Eigenschaften hat.

Die reellen Teile der drei Wurzeln  $\rho_1, \rho_2, \rho_3$  von (62) sind sämtlich positiv, da dieselben die Bedingungen erfüllen müssen:

$$\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 = \frac{\alpha}{2\beta}, \quad \rho_1\rho_2 + \rho_2\rho_3 + \rho_3\rho_1 = \frac{RT}{\beta}, \quad \rho_1\rho_2\rho_3 = \frac{P}{\beta}.$$

Die kritische Dichte, die kritische Temperatur und der kritische Druck haben hiernach den Wert

$$\rho_k = \frac{1}{6} \frac{\alpha}{\beta}, \quad T_k = \frac{1}{12} \frac{\alpha^2}{\beta R}, \quad P_k = \frac{1}{216} \frac{\alpha^3}{\beta^2}.$$

Die reduzierte Form der Zustandsgleichung (62) lautet:

$$P' = 3T'\rho' - 3\rho'^2 + \rho'^3.$$

Es ergibt sich also der Wert der Gaskonstanten im Verhältnis  $3 : \frac{8}{3}$  größer, also richtiger als nach van der Waals.

<sup>1</sup> Vgl. z. B. Kuenen, Die Zustandsgleichung. Braunschweig 1907, p. 209 ff.

Die Dichte übersteigt in praktischen Grenzen auch für die niedrigsten Temperaturen nicht merklich den Wert  $3\rho_k$ . Ferner hat  $P/\rho$  bei konstanter Temperatur das charakteristische, von Amagat beobachtete Minimum.

Bei extremen Kompressionen und niedrigen Temperaturen, also insbesondere in bezug auf die charakteristische Form der Isotherme  $T = 0$ , weichen die Angaben meiner Zustandsgleichung wesentlich von jenen der van der Waals'schen Zustandsgleichung ab, doch scheinen sie mir natürlicher zu sein. Dehnt man eine Flüssigkeit bei niedriger Temperatur aus, jedoch so, daß keine Dampfbildung stattfindet, so muß ihr Druck allerdings negativ werden, d. h. beträchtlich unter jenen des Vakuums sinken, was den Beobachtungen entspricht. Nach der van der Waals'schen Zustandsgleichung ist aber der tiefste mögliche Druck negativ unendlich und man nähert sich demselben gerade bei den stärksten Kompressionen, während nach meiner Zustandsgleichung der Druck den Wert  $-3P_k$  niemals unterschreiten kann, welcher bei  $T = 0$  und  $\rho = 2\rho_k$  erreicht wird und man sich bei sehr starken Kompressionen stets positiv unendlichen Drucken nähert.

Die Ursache der Abweichung von der idealen Zustandsgleichung ist nach meiner Theorie die eigentliche Elastizität der Gase, denn  $\eta$  ist nach dem vorhergehenden Kapitel die wahre Elastizitätskonstante, welche die von der Temperatur unabhängigen Anteile der Elastizitätsmoduln bestimmt. Jedoch ist dieser wahre Elastizitätsmodul der Gase nach (61) bei kleiner Dichte sehr klein und negativ und erreicht erst bei hohen Dichten positive Werte.

### XI. Die stofflichen Variablen im langsam veränderlichen Felde.

Wir wollen nun die durch die dielektrischen und metaelektrischen Variablen bestimmten Spannungen berechnen und setzen dabei voraus, daß die betrachteten Vorgänge mit beobachtbarer Langsamkeit vor sich gehen. Dann kann man die Fluxionsglieder der dielektrischen und metaelektrischen Gleichungen (IV) und (V) ganz vernachlässigen, denn die Koeffi-



zienten derselben  $e, e', g, g'$  sind, wie aus der hohen Schwingungszahl der stofflichen Eigenschwingungen (Schwingungszahl der Spektrallinien) hervorgeht, so klein, daß diese Fluxionsglieder nur bei optischen Schwingungen und elektromagnetischen Strahlungen von merklichem Einfluß sind, welche Erscheinungen in der vorhergehenden Mitteilung (l. c.) bereits behandelt wurden und auf Grundlage des geschlossenen Gleichungssystems erst in der folgenden zweiten Mitteilung ausführlich berechnet werden sollen.

Die folgende Tabelle gibt die Werte der stofflichen Variablen im langsam veränderlichen Feld an. Jeder Spaltentitel ist gleich der Summe aller Glieder der Spalte, jedes multipliziert mit seinem Zeilentitel. Die in den Zeilentiteln angegebenen Feldgrößen bestimmen also ebensoviele Komponenten (der in den Spaltentiteln angegebenen stofflichen Variablen und damit) der Spannungsdyade.

Tabelle (63).

	$\bar{\epsilon}(s^2 + \zeta\zeta')$	$\bar{\mu}(s^2 + \zeta\zeta')$	$\bar{\gamma}(z^2 + yy')$	$\bar{\xi}(z^2 + yy')$
$\nabla, v$	$s\bar{m}' - \zeta'\bar{m}$	$-s\bar{m} - \zeta\bar{m}'$	$z\bar{n}' - y'\bar{n}$	$-z\bar{n} - y\bar{n}'$
$\epsilon \cdot e; c$	$sq - \zeta'p$	$-sp - \zeta q$	$zw - y'v$	$-zv - yw$
$\mu \cdot m; m$	$sq' - \zeta'p'$	$-sp' - \zeta q'$	$zw' - y'v'$	$-zv' - yw'$
$\nabla, \epsilon_0 c$	$sb - \zeta'a$	$-sa - \zeta b$	$zl - y'k$	$-zk - yl$
$\nabla, \mu_0 m$	$sb' - \zeta'a'$	$-sa' - \zeta b'$	$zl' - y'k'$	$-zk' - yl'$
$\nabla \times \vartheta$	$sh' - \zeta'h$	$-sh - \zeta h'$	0	0
$\nabla \times \psi$	0	0	$+y'\alpha$	$+z\alpha$
$\nabla \times \chi$	0	0	$-z\beta$	$+y\beta$

Die gesamte, durch die stofflichen Variablen  $\bar{\varepsilon} \bar{\mu} \bar{\gamma} \bar{\xi}$  bestimmte Spannungsdyade hat nach (29) und (35) den Wert

$$\begin{aligned} \Theta &\stackrel{g}{=} m\bar{\varepsilon} + m'\bar{\mu} + n\bar{\gamma} + n'\bar{\xi} = \\ &\stackrel{g}{=} \frac{1}{2} m_0 (\bar{\varepsilon} + \bar{\varepsilon}_c) + m_3 \bar{\varepsilon}_s + \frac{1}{2} m'_0 (\bar{\mu} + \bar{\mu}_c) + m'_3 \bar{\mu}_s + \\ &+ \frac{1}{2} n_0 (\bar{\gamma} + \bar{\gamma}_c) + n_3 \bar{\gamma}_s + \frac{1}{2} n'_0 (\bar{\xi} + \bar{\xi}_c) + n'_3 \bar{\xi}_s. \end{aligned} \quad (64)$$

## XII. Theorie der Zähigkeit.

Die stoffliche Spannungsdyade (64) hängt nach der ersten Zeile der Tabelle (63) linear von der Deformationsgeschwindigkeit  $\nabla, \mathbf{v}$  ab, was die Zähigkeitsspannungen erklärt, und zwar ergibt sich für die Spannungsdyade der Zähigkeit hier nach

$$\Theta \stackrel{g}{=} -\frac{1}{2} K_0 (\nabla; \mathbf{v} + \mathbf{v}; \nabla) - K_3 \operatorname{div} \mathbf{v}, \quad (65)$$

worin  $K_0$  der bekannte Zähigkeitsmodul und  $K_3$  ein noch unbekannter, weil schwer meßbarer Zähigkeitsmodul ist. Für diese ergeben sich nach (35) und (64) die Werte

$$K_0 = \frac{\zeta' m_0 \bar{m}_0 + \zeta m'_0 \bar{m}'_0}{s^2 + \zeta \zeta'} + \frac{\gamma' n_0 \bar{n}_0 + \gamma n'_0 \bar{n}'_0}{z^2 + \gamma \gamma'}, \quad (66)$$

$$\begin{aligned} K_3 &= \frac{\zeta' (m_0 \bar{m}_3 + m_3 \bar{m}_0 + 3 m_3 \bar{m}_3) + \zeta (m'_0 \bar{m}'_3 + m'_3 \bar{m}'_0 + 3 m'_3 \bar{m}'_3)}{s^2 + \zeta \zeta'} + \\ &+ \frac{\gamma' (n_0 \bar{n}_3 + n_3 \bar{n}_0 + 3 n_3 \bar{n}_3) + \gamma (n'_0 \bar{n}'_3 + n'_3 \bar{n}'_0 + 3 n'_3 \bar{n}'_3)}{z^2 + \gamma \gamma'}. \end{aligned} \quad (67)$$

Wegen der Kleinheit der metalektrischen Dämpfungskonstanten  $\gamma$  und  $\gamma'$  kommen fast nur die von den dielektrischen Dämpfungskonstanten  $\zeta$  und  $\zeta'$  bewirkten Zähigkeitsspannungen in Betracht.

Die Wärmeproduktion bei rascher Deformation zäher Medien wird in Kapitel XLVII berechnet werden. Über die mit der Zähigkeit zusammenhängende Kundt'sche Doppelbrechung und die Reibungselektrisierung siehe Kapitel XVII und Kapitel XXII.

### XIII. Elektrische und magnetische Kräfte.

In den stofflichen Gleichungen (IV) und (V) treten ebenso wie in der Temperaturgleichung (III) quadratische Verwandlungsglieder auf, welche (dyadische) Quadrate des elektrischen (beziehungsweise magnetischen) Vektors enthalten und zu den (metallischen sowie akzidentellen) Leitungsströmen in den elektromagnetischen Gleichungen komplementär sind (vgl. p. 410). Sie bestimmen direkte Verwandlungen elektromagnetischer Energie in Wärmeenergie, welche in gutleitenden Medien sehr bedeutend ist, aber auch in dielektrische und metalelektrische Energie, welche letzteren Energieverwandlungen aber meist verschwindend klein sind, weil die Koeffizienten  $v w p q v' w' p' q'$  sämtlich in den allermeisten Medien verschwindend kleinen Wert haben. Dennoch haben diese quadratischen elektromagnetischen Verwandlungsglieder der stofflichen Gleichungen eine große Wichtigkeit für meine Theorie. Es ist ausgeschlossen, obige Koeffizienten exakt gleich Null zu setzen, weil durch diese Verwandlungsglieder die ponderomotorischen und Induktionswirkungen im elektromagnetischen Felde bestimmt werden. Ferner nehmen dieselben bei hohen Feldstärken merkliche Werte an und bestimmen die Leitfähigkeit des Wismuts im magnetischen Felde (vergl. Kapitel XXIV), die Entladungserscheinungen in Nichtleitern, die Leitfähigkeit ionisierter Gase, die auf den sogenannten Ionenstoß zurückgeführten Erscheinungen und insbesondere auch die Entladung durch polarisiertes Licht, welche letzteren Erscheinungen aber erst in der zweiten Mitteilung betrachtet werden sollen.

Die Abhängigkeit der stofflichen Variablen von diesen Verwandlungsgliedern wird durch die zweite und dritte Zeile der Tabelle (63) angegeben. Es bedeutet wieder  $\mathbf{e}, \mathbf{e}$ , beziehungsweise  $\mathbf{m}, \mathbf{m}$  das allgemeine dyadische Produkt, so daß z. B.

$$v\mathbf{e}\cdot\mathbf{e}, \mathbf{e} \stackrel{9}{=} v_0 \mathbf{e}\cdot\mathbf{e}; \mathbf{e} + v_3 \varepsilon_0 \mathbf{e}^2.$$

Die stoffliche Spannungsdyade (64) hat also im elektromagnetischen Felde den Wert

$$\Theta \stackrel{9}{=} K_0 \varepsilon \cdot \mathbf{e}; \mathbf{e} + K_3 \varepsilon \mathbf{e}^2 + K_0 \mu \cdot \mathbf{m}; \mathbf{m} + K_3 \mu \mathbf{m}^2, \quad (68)$$

$$K_0 = \frac{n_0(v_0 y' - w_0 z) + n'_0(w_0 y + v_0 z)}{z^2 + y y'} + \frac{n_0(p_0 \zeta' - q_0 s) + n'_0(q_0 c + p_0 s)}{s^2 + \zeta \zeta'}, \quad (69)$$

$$K_3 = \frac{(n_0 + 3n_3)(v_3 y' - w_3 z) + (n'_0 + 3n'_3)(w_3 y + v_3 z) + n_3(v_0 y' - w_0 z) + n'_3(w_0 y + v_0 z)}{z^2 + y y'} + \\ + \frac{(n_0 + 3n_3)(p_3 \zeta' - q_3 s) + (n'_0 + 3n'_3)(q_3 \zeta + p_3 s) + n_3(p_0 \zeta' - q_0 s) + n'_3(q_0 c + p_0 s)}{s^2 + \zeta \zeta'}. \quad (70)$$

Die Werte für  $K'_0$  und  $K'_3$  erhält man hieraus, indem man statt  $v w p q$  setzt beziehungsweise  $v' w' p' q'$ . Von diesen sehr kleinen Materialkonstanten können wir (wenn wir hier auf die Darstellung der Entladungserscheinungen verzichten)  $y y' p q p' q' v_3 w_3 v'_3 w'_3$  gleich Null setzen:

Der beträchtliche Einfluß dieser quadratischen Verwandlungsglieder auf elektromagnetische Vorgänge in idealen Medien ist einerseits auf die Größe der Konstanten  $n_0 n_3 n'_0 n'_3$  zurückzuführen, d. h. auf die sehr beträchtliche Abhängigkeit des metaelektrischen Feldes von der Deformationsgeschwindigkeit, andererseits auf das Vorhandensein einer beträchtlichen metaelektrischen Energie  $W'$  in jedem elektromagnetischen Felde, welche, wenn  $g = g'$  und

$$2 \omega v_0 g' (x + x') = (\omega - 1) z^2$$

im Verhältnis  $(\omega - 1) : \omega$  zu der Energie  $E_1$  des elektromagnetischen Vektorfeldes steht, welche tatsächlich für sich allein im Verhältnis  $1 : \omega$  kleiner wäre, als den Beobachtungen entspricht, da wir die dielektrischen Koeffizienten des Vakuums nach (9) gleich  $\frac{1}{4 \omega \pi}$  gesetzt haben. Diese sämtlichen Konstantenbeziehungen dürften aber nur in idealen Nichtleitern exakt erfüllt sein.

Wir setzen:

$$-n_0 = +2n_3 = n'_0 = -2n'_3 \quad \text{und} \quad n_0 \frac{v_0}{z} = \frac{\omega}{2}, \quad (71)$$

$$v_0 = w_0 = v'_0 = w'_0.$$

Durch diese in idealen Medien geltende Beziehung hören die Konstanten  $K$  auf, Materialkonstanten zu sein und nehmen die Werte an:

$$\frac{1}{2}K_0 = \frac{1}{2}K'_0 = -K_3 = -K'_3 = -\frac{\omega}{2}. \quad (72)$$

Der Ansatz (72) gilt nur für einfache Stoffe. Für Mischungen ist zu beachten, daß sämtliche Materialkonstanten der stofflichen Gleichungen für den Stoff  $\alpha$  der Konzentration proportional sein müssen, in welcher dieser Stoff in der Mischung vorhanden ist (vgl. p. 394) und es ist dann (71) durch die entsprechende Beziehung

$$\sum_{\alpha} n_{0\alpha} \frac{v_{0\alpha}}{z_{\alpha}} = \frac{\omega}{2} \quad (73)$$

zu ersetzen.

Die elektromagnetische Spannungsdyaide hat nach (68) und (72) den Wert

$$\Theta = \frac{\omega}{2} \varepsilon \cdot \mathbf{e}; \mathbf{e} + \frac{\omega}{2} \varepsilon \mathbf{e}^2 - \omega \mu \cdot \mathbf{m}; \mathbf{m} + \frac{\omega}{2} \mu \mathbf{m}^2 =$$

$$\frac{\omega}{2} \varepsilon \cdot \mathbf{e}; \mathbf{e} - \frac{\omega}{2} \varepsilon \cdot \mathbf{e} \times \mathbf{e} - \frac{\omega}{2} \mu \cdot \mathbf{m}; \mathbf{m} - \frac{\omega}{2} \mu \cdot \mathbf{m} \times \mathbf{m}. \quad (74)$$

Die Spannungsdyaide der Maxwell'schen Theorie und aller an dieselbe anknüpfenden Theorien hat hingegen den Wert

$$\Theta' = -\frac{\omega}{2} \mathbf{e}; \varepsilon \cdot \mathbf{e} - \frac{\omega}{2} \varepsilon \cdot \mathbf{e} \times \mathbf{e} - \frac{\omega}{2} \mathbf{m}; \mu \cdot \mathbf{m} - \frac{\omega}{2} \mu \cdot \mathbf{m} \times \mathbf{m}.$$

Der Unterschied der Maxwell'schen und meiner Spannungsdyaide, auf welchen ich schon früher<sup>1</sup> hingewiesen habe, ist nur in krystallischen Medien und auch für diese wohl sehr

<sup>1</sup> Ann. d. Phys., Bd. 19 (1906), p. 886.

schwer experimentell konstatierbar, aus theoretischen Gesichtspunkten spricht aber dieser Unterschied sehr zugunsten meiner Theorie (vgl. das p. 414 Gesagte).

#### XIV. Theorie der Oberflächenspannung.

Die übrigen in den Zeilentiteln der vierten bis achten Zeile der Tabelle (63) angeführten Feldgrößen bestimmen ebenfalls Spannungen, welche aber aus leicht ersichtlichen Gründen schwerlich experimentell konstatierbar sind.

Die noch nicht erklärten Kraftwirkungen, d. i. die Gravitation und die mit dieser nahe zusammenhängende Oberflächenspannung (Kapillarspannung) folgen aus den chemischen Schlußgleichungen (VII).

Betrachten wir zunächst statische Fälle bei Abwesenheit eines elektromagnetischen Feldes, so nimmt (VII) die Gestalt an:

$$K\psi \cdot \psi \stackrel{a}{=} -\psi \cdot \nabla \times \alpha \bar{\gamma} - \chi \cdot \nabla \times \beta \bar{\xi}, \quad (75)$$

wobei wir den Index  $\alpha$  weggelassen haben. Nach der siebenten und achten Zeile der Tabelle (63) ergibt sich

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}(z^2 + yy') &= +y' \alpha \nabla \times \psi - z \beta \nabla \times \chi, \\ \bar{\xi}(z^2 + yy') &= +z \alpha \nabla \times \psi + y \beta \nabla \times \chi. \end{aligned} \quad (76)$$

Berücksichtigen wir zunächst nur das erste Glied der rechten Seite von (75), so erhalten wir

$$K\psi \cdot \psi \stackrel{a}{=} +\psi \cdot \nabla \times \left( \frac{z \alpha \beta}{z^2 + yy'} \nabla \times \chi \right) - \psi \cdot \nabla \times \left( \frac{y' \alpha^2}{z^2 + yy'} \nabla \times \psi \right). \quad (77)$$

Das erste Glied der rechten Seite dieser Gleichung ergibt das ideale Gravitationsgesetz (siehe Kapitel XV), das zweite Glied ergibt das Gesetz der Oberflächenspannung. Berücksichtigen wir zunächst nur dieses, so erhalten wir für die Spannungsdyade der Oberflächenspannung den Wert

$$\Theta \stackrel{a}{=} a \nabla \times (b \nabla \times \rho). \quad (78)$$

Hierin ist

$$a = + \frac{RT}{K} \quad \text{und} \quad b = \frac{y' \alpha^2}{z^2 + yy'}.$$

Die Gleichung (78) gilt nur für isotrope Medien, für welche  $\phi = \rho$  gesetzt werden kann [nach Gleichung (36)], ferner haben wir nach (40)

$$\Theta = \phi RT$$

unter Vernachlässigung der von dem Quadrate von  $\phi$  abhängenden Spannung.

Von besonderem Interesse ist die Form der Spannungsgleichung (78), dieselbe gibt nämlich die bisher unbekannt Form des Nahwirkungsgesetzes der Oberflächenspannung an, wie sogleich nachgewiesen werden soll.

Kennt man einmal die Form dieses Spannungsgesetzes (78), so erkennt man unschwer, daß (78) nicht die einzige Ursache der Oberflächenspannung angibt, sondern daß Spannungsgesetze von gleicher Form auch aus den anderen rotorischen räumlichen Derivationen der dyadischen Gleichungen hervorgehen. Insbesondere ergibt sich aus dem zweiten, im folgenden nicht berücksichtigten Gliede der rechten Seite von (75) ebenfalls ein Spannungsgesetz von der Form (78), also ein Anteil der Oberflächenspannung.

Um zu beweisen, daß (78) das richtige Gesetz der Oberflächenspannung angibt, brauchen wir nur den derivierten Vektor  $\nabla \cdot \Theta$  der durch (78) bestimmten Spannungsdyade zu betrachten, denn dieser bestimmt die Kraft pro Volumseinheit.

Nun ist

$$\nabla \cdot \nabla \times (b \nabla \times \rho) \equiv 0 \quad \text{und} \quad \nabla \times (b \nabla \times \rho) = \nabla \times b \nabla \rho;$$

also ergibt sich aus (78):

$$\nabla \cdot \Theta \stackrel{3}{=} b \nabla a \cdot \nabla \times \nabla \rho + \nabla a \cdot \nabla b \times \nabla \rho. \quad (79)$$

Diese Kraft hat insbesondere in den dünnen Oberflächenschichten, in welchen zwei sich nicht mischende Flüssigkeiten, oder eine Flüssigkeit und ein Gas zusammenstoßen, wo also das Dichtegefälle  $\nabla \rho$  ungemein hohe Werte annimmt, merkliche Wirkung. In diesen dünnen Oberflächenschichten sind nun aber, auch wenn dieselben gekrümmt sind, die Gefälle sämtlicher Materialkonstanten merklich gleichgerichtet, jedoch trifft dies nicht mehr für die Oberflächenschicht in einer

Kapillare zu, welche so dünn ist, daß die Dicke der Oberflächenschicht mit dem Kaliber der Kapillare gleiche Größenordnung hat. Deshalb gilt für die Kapillaren einer semipermeablen Membran ein anderes Gesetz der Oberflächenspannung, als für den normalen Meniskus in einer Kapillarröhre.

Mit dieser Ausnahme ist deshalb

$$\nabla a \cdot \nabla b \times \nabla \rho = (\nabla a \times \nabla b) \times \nabla \rho = 0$$

und wir erhalten für die Oberflächenspannung eines normalen Meniskus:

$$\nabla \cdot \Theta = b \nabla a \cdot \nabla \times \nabla \rho. \quad (80)$$

Es braucht nicht vorausgesetzt zu werden, daß die Flächen konstanter Dichte (Niveaulächen der Oberflächenschicht) irgendeine spezielle Gestalt haben, sondern es muß nur vorausgesetzt werden, daß diese Niveaulächen gleichzeitig die Niveaulächen der Verteilungen der Materialkonstanten  $a$  und  $b$  sind.

Bezeichne  $\mathbf{n}$  eine Verteilung von Einheitsvektoren, welche überall die Richtung dieser Gradienten oder der Normalen der Niveaulächen haben, so ist

$$\nabla \rho \stackrel{3}{=} \mathbf{n} \frac{d\rho}{ds}, \quad \nabla a \stackrel{3}{=} \mathbf{n} \frac{da}{ds},$$

worin  $\frac{d\rho}{ds}$  und  $\frac{da}{ds}$  die skalaren Größen der Gradienten  $\nabla \rho$ , beziehungsweise  $\nabla a$  bezeichnen, also  $ds$  ein Längenelement einer Orthogonaltrajektorie der Niveaulächen bedeutet. Dann ist

$$\nabla \cdot \Theta \stackrel{3}{=} f(s) \mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}, \quad (81)$$

worin

$$f(s) = b \frac{da}{ds} \frac{d\rho}{ds} \quad (82)$$

eine gegebene, für die betreffende Oberflächenschicht charakteristische Funktion ist.

Nach einem von mir aufgestellten Integralsatze,<sup>1</sup> welchen ich als sehr verwendbar bereits bei anderer Gelegenheit<sup>2</sup> der Beachtung empfohlen habe, ist

<sup>1</sup> Jaumann, *Bewegungslehre* (1905), p. 254.

<sup>2</sup> *Ann. d. Phys.*, Bd. 19 (1906), p. 908.



$$\int_{\mathfrak{s}} d\mathfrak{s} \times \mathbf{n} \stackrel{=}=\int_{\mathfrak{f}} d\mathfrak{f} \cdot \nabla_{\times} \mathbf{n}, \quad (83)$$

worin  $\mathbf{n}$  eine beliebige Vektorverteilung,  $\mathfrak{f}$  eine begrenzte Fläche,  $\mathfrak{s}$  deren Umfang ist. Ferner ist

$$\int_{\mathfrak{s}} d\mathfrak{s} \times \mathbf{n} \stackrel{=}=\delta \mathfrak{f}_0, \quad (84)$$

worin  $\delta \mathfrak{f}_0$  die Änderung des Flächenvektors

$$\mathfrak{f}_0 \stackrel{=}=\int_{\mathfrak{f}} d\mathfrak{f}$$

ist, welche eintritt, wenn sämtliche Punkte der Fläche um  $\mathbf{n}$ , d. h. in der Normalrichtung der Fläche um die Längeneinheit verschoben werden. Nun ist aber bekannt, daß, wenn  $\mathfrak{f}_0$  klein ist,

$$\delta \mathfrak{f}_0 \stackrel{=}=\mathfrak{f}_0 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (85)$$

worin  $r_1$  und  $r_2$  die Hauptkrümmungsradien der Fläche sind. Es folgt also:

$$\mathfrak{f}_0 \cdot \nabla_{\times} \mathbf{n} = \int_{\mathfrak{f}} d\mathfrak{f} \cdot \nabla_{\times} \mathbf{n} = \delta \mathfrak{f}_0 = \mathfrak{f}_0 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

und schließlich

$$\mathbf{n} \cdot \nabla_{\times} \mathbf{n} \stackrel{=}=\mathbf{n} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (86)$$

Hiermit stimmt zusammen, daß der Ausdruck für das Krümmungsmaß, welchen Gibbs<sup>1</sup> auf ganz anderem Wege berechnet, sich in der Form darstellen läßt:

$$\mathbf{n} \cdot \nabla_{\times} \mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2},$$

welche Gleichung man aus (86) erhält, wenn man mit  $\mathbf{n}$  multipliziert.

<sup>1</sup> Gibbs, Vektoranalysis (1902). The Curvature of Surfaces, p. 419, Gleichung (13).

Setzt man (86) in (81) ein, so ergibt sich

$$\nabla \cdot \Theta = \mu f(s) \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (87)$$

Integriert man über eine die Oberflächenschicht durchsetzende Orthogonaltrajektorie  $s$ , so ergibt sich für den Spannungsunterschied auf beiden Seiten 1 und 2 der Oberflächenschicht, also für die meßbare Oberflächenspannung der Wert

$$\Theta_1 - \Theta_2 = C \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (88)$$

worin

$$C = \int_{s_1}^{s_2} ds f(s)$$

eine für die Oberflächenschicht charakteristische Konstante die Kapillarkonstante ist. Die Gleichgewichtsbedingungen sind, daß für die ganze Oberfläche

$$C \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \text{constans.}$$

und daß ferner die im allgemeinen dyadische Kapillarspannung  $\Theta$  so in der Oberflächenschicht verteilt ist, daß sie durch den isotropen Flüssigkeitsdruck im Gleichgewicht gehalten werden kann, was bei der Integration (88) bereits vorausgesetzt wurde.

Für krystallische Medien kann die Rechnung nicht in der obigen einfachen Weise geführt werden. Vielleicht würde sich, wenn man die Gleichgewichtsbedingung in der Oberflächenschicht eines krystallischen Mediums, dessen Oberflächenspannung nach (77) und (40) wesentlich durch die Elastizitätstetrade  $\tau_i$  mitbestimmt wird, berechnen könnte, was mir bisher nicht gelungen ist, herausstellen, daß Gleichgewicht in stark gekrümmten Oberflächen nicht möglich ist und daß die ebenen Krystallflächen gewisse Lagen zu den Hauptrichtungen der Elastizitätstetrade haben müssen.

## XV. Theorie der Gravitation.

Ein geschlossenes Gleichungssystem, welches die Gravitationserscheinungen nicht mit umfaßt, wäre unnatürlich, denn

man kann von diesen Erscheinungen, welche auf keine Weise bei Experimenten und Beobachtungen ausgeschlossen werden können, wohl kaum abstrahieren. Die Aufstellung einer Nahewirkungstheorie der Gravitation wurde bisher nicht versucht und die Vermutungen bewegten sich immer in der Richtung, daß das Gravitationsfeld mit dem elektrischen Felde verglichen wurde, daß also dem Vektor des Gravitationsfeldes Realität zugesprochen wurde. Die Ähnlichkeit dieser zwei Felder ist jedoch eine ganz äußerliche, da sie nur auf der Divergenzfreiheit beider Vektorverteilungen in großen Gebieten des Feldes beruht.

Da jede reale Variable des Feldes Nebenwirkungen haben muß (vgl. p. 387), man aber Nebenwirkungen der Gravitation nicht kennt, so nehme ich an, daß es einen besonderen realen Gravitationsvektor überhaupt nicht gibt. Aber auch das Gravitationspotential kann aus demselben Grunde keine selbständige reale Variable sein. Nach dem Prinzip der Materialität der Spannungsdyaden (p. 415) muß also das Gravitationspotential eine Funktion der bekannten realen stofflichen und chemischen Variablen sein.

Unter diesen Umständen wäre es schwerlich möglich, das Wesen der Gravitation zu erraten, da man gar keine Anhaltspunkte hat. Anders aber, wenn man erst ein nahezu geschlossenes Gleichungssystem aufgefunden hat. Ein der Natur wirklich angepaßtes Gleichungssystem wird sich wohl kaum schließen lassen, ohne die Gravitationserscheinungen mit einzuschließen. Nun ist die Gravitationsgleichung nur eine skalare Gleichung. Hat man das übrige Gleichungssystem wohl angepaßt und nimmt man überdies das Energieprinzip hinzu, so sollte sich die noch fehlende Gleichung des Systems, welche das Gravitationsgesetz ausspricht, deduzieren lassen.

Es war dies eine der Überlegungen, welche mich bestimmten, nachträglich die chemische Schlußgleichung dem bereits weit durchgebildeten Gleichungssystem anzuschließen, welche anfänglich eine sehr unbestimmte Form und schwankende Bedeutung hatte, da nur jene Teile des übrigen Gleichungssystems, deren Übereinstimmung mit dem Energieprinzip mangelhaft oder künstlich war, Anhaltspunkte für die

Zusammenstellung dieser Schlußgleichung gaben. Erst als ich erkannte, daß diese Schlußgleichung die Fluxion keiner anderen Variablen als des chemischen Potentials  $\chi$  bestimmen kann, und damit zurückkehrte zu der Annahme, daß diese Fluxion, d. h. die Transmutation der Elemente eine überall vorkommende Erscheinung von wichtiger Wirkung ist, welche nur besonderer Umstände wegen schwer direkt beobachtbar ist, ergab sich die physikalische Bedeutung des realen Gravitationspotentials und damit die Nahewirkungstheorie der Gravitation. Die so gewonnene Gleichung ist wohl die fernliegendste Gleichung des Systems, hat aber nun einen natürlichen und selbständigen Sinn. Da sie aber zweifellos auch manche Mängel des Gleichungssystems vereinigt, so dürften diese Fehler des Gleichungssystems schon sehr klein sein, weil dieselben sonst den richtigen Inhalt der Schlußgleichung, in welcher sie sich summieren, ganz verdecken würden.

Diese Schlußgleichung ist nun die Gleichung (VII). Sie stellt das von mir von Beginn meiner theoretischen Untersuchungen (aber bisher vergeblich) gesuchte Gesetz für die Fluxion der chemischen Potentials  $\chi_k$  dar. Statt desselben fand ich zunächst die Gleichungen (IV) und (V) für die Fluxion der stofflichen Variablen  $\bar{\epsilon} \bar{\mu} \bar{\gamma} \bar{\xi}$ , welche ich noch in meiner letzten Mitteilung<sup>1</sup> in allzu nahe Beziehung zu den chemischen Potentialen  $\chi$  (dort mit  $\sigma$  und  $\tau$  bezeichnet) bringen wollte. Immerhin hat auch die chemische Schlußgleichung (VII) eine sehr große Ähnlichkeit gerade mit den stofflichen Gleichungen (IV) und (V).

Betrachten wir zunächst nur die drei wichtigsten Glieder der Gleichung (VII), welche lauten:

$$\psi'_x \cdot \frac{d\chi_x}{dt} + K\psi_x \cdot \psi_x \stackrel{g}{=} -\psi_x \cdot \nabla \times \alpha \bar{\gamma}_x. \quad (89)$$

Nach (18) und (22) ist

$$\psi'_x \stackrel{g}{=} \psi_x + \frac{\partial W'_x}{\partial \chi_x}. \quad (90)$$

Hierin ist  $W'$  die durch (15) bestimmte stoffliche Energie. Über die Abhängigkeit der Materialkonstanten  $e_x, e'_x, g_x$  und  $g'_x$  von

<sup>1</sup> Diese Sitzungsber., Bd. CXVII, p. 380.

dem chemischen Potentiale  $\chi_x$  wissen wir nichts. Der Unterschied zwischen  $\psi'_x$  und  $\psi_x$  hat also gar keine aktuelle Bedeutung.

Nach (76) und (77) erhalten wir also, wenn wir jetzt bloß das erste Glied der rechten Seite von (77) betrachten:

$$k \frac{d\chi_x}{dt} + Kk\psi_x \frac{g}{\alpha} - \frac{1}{2} \nabla \times \nabla \times A\chi_x, \quad (91)$$

worin

$$k = -\frac{1}{2} \frac{z}{\alpha} \frac{A}{\beta}. \quad (92)$$

Wir haben hierbei alle Konstanten in (92) nicht als Materialkonstante, sondern als mit hinreichender Annäherung universelle Konstante betrachtet, was sogleich gerechtfertigt werden soll; das Produkt  $yy'$  der sehr kleinen Dämpfungskonstanten  $y$  und  $y'$  haben wir gegen  $z^2$  vernachlässigt. Diese Dämpfungskonstanten sind ohne Zweifel Materialkonstante. Den meisten Konstanten der Schlußgleichung universelle Werte beizulegen, steht uns jedenfalls frei, dieselben wurden nur als Reduktionsfaktoren, welche die verschiedenen Maßsysteme ausgleichen, mitgeführt. Daß wir gerade die wichtigsten Konstanten der Schlußgleichung als universelle Reduktionsfaktoren betrachten, hat seinen Grund darin, daß die Variable  $\chi$  dieser Gleichungen selbst mit sehr hoher Annäherung eine universelle Konstante ist. Das Potential  $\chi_i$  charakterisiert das chemische Element  $i$ . Solange dieses keine stoffliche Transmutation erfährt oder wenigstens Spuren einer Verwandlung dieses Elementes eintreten, ist  $\chi_i$  im ganzen Raume konstant, also universell. Die Dichte, mit welcher dieses Element an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten vorkommt, ist veränderlich, kann auch in manchen Gebieten des Raumes nahezu Null sein, aber das chemische Potential  $\chi_i$  ist eine selbständige Variable und hängt von der Dichte, Temperatur etc. nicht ab. Wären die wichtigeren Konstanten der Schlußgleichung nicht universelle Konstante, so müßten sie Funktionen von  $\chi_i$  sein, denn  $\chi_i$  bestimmt die stoffliche Natur des Elementes  $i$  und damit alle seine Materialkonstanten. Funktionen von  $\chi$  können aber die Konstanten der charakteristischen

Glieder (89) der Schlußgleichung nicht wohl sein, denn diese bestimmt eben die Fluxion von  $\chi$ , ihre Glieder enthalten  $\chi$  explizit und die Gleichung würde also ihren Sinn ganz ändern, wenn man annehmen würde, daß auch diese Konstanten sehr merklich von  $\chi$  abhängen.

Andrerseits muß das chemische Potential doch eine reale Variable des Gleichungssystems sein, sonst wären die Elemente absolut unveränderlich und unverwandelbar, was nicht anzunehmen ist. Es entsteht nun die Frage, woher es kommt, daß eine unabhängige Variable sich nahezu wie eine universelle Konstante verhält. Die Antwort hierauf gibt Gleichung (91). Nehmen wir den Skalar derselben, so ergibt sich, da  $(\nabla \times \nabla \times \chi)_s = \text{div } \nabla \cdot (\chi - \chi_s I)$ :

$$k \frac{d\chi_s}{dt} + Kk\rho_n = \text{div } \nabla A\chi_{xs}, \quad (93)$$

worin unter Vernachlässigung der geringen Anisotropie von  $\chi$  gesetzt wurde:

$$\nabla \cdot (\chi - \chi_s I) = -2\nabla \chi_s. \quad (94)$$

Die Gleichung (93) hat den Typus der Fourier'schen Wärmeleitungsgleichung. Das chemische Potential  $\chi$  eines Elementes hat deshalb im ganzen Raume nahezu konstanten Wert, weil eine Ungleichförmigkeit der Verteilung von  $\chi$  nach (93) eine Fluxion von  $\chi$  bewirkt, welche diese ungleichförmige Verteilung desto rascher ausgleicht, je kleiner die Konstante  $k$  ist, welche also dieselbe Rolle spielt wie die reziproke Temperaturleitfähigkeit in der Fourier'schen Gleichung.

Dies ist ein Grund, warum sich die Elemente nicht verwandeln lassen. Wäre diese Verwandlung in einem Raumteil eingetreten, so würde sie sich sogleich in den äußeren Raum ausbreiten und damit ausgleichen. Man kann ein Element mit merklich verändertem chemischen Potential ebensowenig statisch erhalten, als eine Temperaturerhöhung in einem beschränkten Raumgebiete, wenn der ganze Raum eine universelle große Wärmeleitungsfähigkeit hätte.

Dennoch findet dieser Ausgleich wegen des zweiten Gliedes der linken Seite von (93) nicht vollkommen statt, er führt nicht

zu vollkommen gleichförmiger Verteilung des Potentials  $\chi$ , sondern im statischen Falle ist nach (93):

$$Kk\rho_x = \operatorname{div} \nabla A\chi_{xs}. \quad (95)$$

Dies ist die Gravitationsgleichung für den Stoff  $x$ . Summieren wir über alle in der Mischung vorhandenen Stoffe, so ergibt sich

$$Kk\rho = \operatorname{div} \nabla X. \quad (96)$$

Hierin ist  $\rho$  die gesamte Dichte, ferner ist nach (32)

$$X = A \sum_x \chi_{xs} \quad (97)$$

das Gravitationspotential, da  $\nabla X$  nach der Bewegungsgleichung (I) die negative Gravitationsbeschleunigung ist. Die positive universelle Konstante  $Kk$  ist die Gravitationskonstante.

Die Konstante  $K$  ist, wie wir weiter unten sehen werden, ein Faktor der Konstanten des Dimerisationsgleichgewichtes. Dies ist nach meinem Gleichungssystem ein wesentlicher Zusammenhang, denn das Glied  $K\phi_x \cdot \phi_x$  der Schlußgleichung (VII), aus welchem die linke Seite der Gravitationsgleichung (96) hervorgeht, ist komplementär zu dem gleichen entgegengesetzten Gliede der Dimerisationsgleichung (VI $\pi$ ). Obgleich diese Beziehung an der Grenze des Gesichtskreises meiner Theorie liegt, glaube ich doch, daß dieselbe bei weiterer Ausbildung des Gleichungssystems nicht fortfallen, sondern noch deutlicher hervortreten wird, d. h. daß es sich hier um einen allgemeinen kausalen Zusammenhang zwischen Gravitation und Kondensation handeln dürfte.

So exakt das Gesetz der passiven Gravitation (Wägbarkeit), daß die Schwerkraft der Masse der Körper proportional ist, nach der Bewegungsgleichung (I) gilt, nach welcher die Gravitationskraft  $-\rho \nabla X$  der Dichte  $\rho$  exakt proportional ist, so wenig exakt gilt nach meiner Theorie das Gesetz (96) des Gravitationsfeldes, weil wir dieses nur unter Vernachlässigung vieler Glieder der chemischen Schlußgleichung (VII) gewonnen haben. Es sind also zahlreiche Abweichungen von der

idealen Gravitationsgleichung (96) zu vermuten, insbesondere im rasch veränderlichen Felde, im elektromagnetischen Felde, für rasch bewegte und sehr inhomogene Medien. Jedoch können diese Abweichungen nicht leicht experimentell oder durch astronomische Beobachtung konstatiert werden, denn sie bewirken nur, daß Ausnahmestellen des Feldes eine abnormale Gravitationsanziehung äußern, d. h. daß in diesen Ausnahmestellen des Feldes eine abnormale Divergenz des Gradienten  $\nabla X$  vorhanden ist. So sollte z. B. auf der rechten Seite der Gravitationsgleichung (95) außer der Divergenz der Gravitationsbeschleunigung auch noch die Divergenz des Dichtengefälles stehen, welche nach (77) von der räumlichen Derivation von  $\phi$  her stammt, welche die Oberflächenspannung bestimmt. Man kann hiernach die Kapillarkräfte als Störungen der normalen Gravitationswirkungen auffassen, aber durch dieses vernachlässigte Glied können keine merklichen Störungen des normalen Gravitationsfeldes bewirkt werden. Die abnormale Gravitationsanziehung, welche durch die Divergenz des Dichtengefälles bewirkt wird, beschränkt sich auf die ungemein dünnen Oberflächenschichten der Körper und ist so beschaffen, als wäre eine Doppelschicht positiver und negativer, nach dem normalen Gravitationsgesetz fernwirkender Massen in der Oberflächenschicht vorhanden. Diese Abweichung von dem Gravitationsgesetz (95) ist also außerhalb der Oberflächenschicht ganz unmerklich.

Wenn auch die Divergenz des Gradienten  $\nabla X$  (die Divergenz der Gravitationsbeschleunigung), welche nach (96) der Dichte  $\rho$  der Körper proportional ist, nur sehr gering ist, so ist doch diese Wirkung ungemein viel leichter zu beobachten, als alle anderen Einflüsse auf die Verteilung des Gravitationspotentials, weil diese Wirkung auch im statischen Falle und stets in der ganzen Masse des anziehenden Körpers zur Geltung kommt und weil sie durch universelle Konstante bestimmt wird.



## Vierter Teil.

**XVI. Einfluß der stofflichen Änderungen auf elektromagnetische Vorgänge.**

Die elektromagnetischen Gleichungen (IIa) und (IIb) meiner Theorie sind charakterisiert durch das Fehlen von Gliedern, welche explizit von der Geschwindigkeit des Mediums oder von deren Derivationen abhängen, obgleich sie für rasch bewegte und rasch deformierte Medien gelten, und ferner durch ihre Koppelung mit den stofflichen Gleichungen (IV) und (V), welcher Zusammenhang den Ausgangspunkt und den wichtigsten Teil meiner Theorie bildet.

In dieser Mitteilung sollen die hierauf zurückzuführenden Strahlungserscheinungen nicht behandelt werden. Wir beschränken uns hier auf die Berechnung des Einflusses, welchen die Veränderungen der stofflichen Variablen  $\bar{\epsilon}$ ,  $\bar{\mu}$ ,  $\bar{\gamma}$  und  $\bar{\xi}$  auf langsame Veränderungen des elektromagnetischen Feldes haben, verweisen diesbezüglich auf Kapitel XI und gehen von der dort mitgeteilten Tabelle (63) aus, welche die Werte der stofflichen Variablen in langsam veränderlichen Feldern angibt.

**XVII. Doppelbrechung deformierter Medien.**

Der Koeffizient des Fluxionsgliedes der elektrischen Gleichung (IIa)

$$[\epsilon] = \frac{g}{2} (\epsilon + \epsilon_c)$$

ist der symmetrische Teil des dielektrischen Koeffizienten, welcher linear von einer Materialkonstanten  $\epsilon_0$ , der dielektrischen Konstante, und von einer stofflichen Variablen  $\bar{\epsilon}$ , der dielektrischen Variablen, abhängt, und zwar ist nach (9)

$$\epsilon = \frac{g}{4\omega\pi} + \sum_x \epsilon_x,$$

worin

$$\epsilon_x = \frac{g}{4\omega\pi} \epsilon_{0x} + \bar{\epsilon}_x.$$

Falls nun  $\epsilon_0$  oder  $\bar{\epsilon}$  dyadische Werte annehmen, findet Doppelbrechung statt, sowie auch die natürliche Doppelbrechung der Krystalle sich durch die natürliche Anisotropie der Materialkonstanten  $\epsilon_0$  derselben erklärt.

Nun hängt die dielektrische und die ganz ähnlich wirkende diamagnetische Variable nach der ersten Zeile der Tabelle (63) von der Deformationsgeschwindigkeit  $\nabla, \mathbf{v}$  des Mediums ab, und zwar ist

$$\bar{\epsilon} = \frac{s\bar{m}' - \zeta'\bar{m}}{s^2 + \zeta\zeta'} \nabla, \mathbf{v}, \quad \bar{\mu} = - \frac{s\bar{m} + \zeta\bar{m}'}{s^2 + \zeta\zeta'} \nabla, \mathbf{v}. \quad (98)$$

Hierdurch ist die von Maxwell, Mach und Kundt entdeckte Doppelbrechung rasch deformierter Flüssigkeiten erklärt. Bezüglich der damit zusammenhängenden Erscheinungen der Reibungselektrisierung und der Zähigkeit der Flüssigkeiten vgl. Kapitel XXII und XII.

Im Ruhezustand und im homogenen Medium sind die Variablen  $\bar{\epsilon}$  und  $\bar{\mu}$  nahezu gleich Null. Obgleich die quadratischen elektromagnetischen Verwandlungsglieder der metaelektrischen Gleichungen (V) die gesamten ponderomotorischen Wirkungen (vergl. Kapitel XIII), sowie die beträchtliche metaelektrische Energie des elektromagnetischen Feldes bedingen, bestimmen sie doch der Kleinheit ihrer Koeffizienten  $vw$  wegen (vergl. p. 427) keine merkliche elektrische Doppelbrechung, sondern diese Strahlungserscheinung erklärt sich auf ganz andere Weise (siehe diese Sitzungsber., Bd. CXVII, p. 477). Im statischen Falle und homogenen Medium ist also

$$\epsilon = \frac{1}{4\omega\pi} + \sum_x \epsilon_{0x}.$$

Die Materialkonstante  $\epsilon_0$  ist nun aus dem in Kapitel II angegebenen Grunde nach Gleichung (10) der Variablen  $\Psi'$  proportional, deren Skalar die Dichte  $\rho$  ist.

$$\epsilon_{0i} = \frac{\rho}{k} k_i \Psi_i, \quad (99)$$

worin  $k$  eine wenig oder gar nicht von  $\Psi'$  abhängende Konstante ist. Nun haben wir in Kapitel IX gezeigt, daß der dyadische

Wert der Variablen  $\Psi$  in einem deformierten elastischen Medium nach (55) der Deformation  $[\Phi]$  angenähert proportional ist

$$\Psi_i \stackrel{g}{=} r_i : [\Phi]_i.$$

Hieraus folgt, daß die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  in statisch deformierten, elastischen Medien linear von der Deformation abhängt, worauf die Doppelbrechung deformierter elastischer Medien (Brewster) und Gallerten (Seebeck) zurückzuführen ist.

In Gasen ist nach Kapitel X  $\psi$  isotrop und da nach (40) der Skalar von  $\psi$  gleich der Dichte  $\rho$  ist, so ist in Gasen

$$\psi = \rho.$$

Hiedurch nimmt (10) die Form an:

$$\epsilon_{0x} = k \rho_x, \quad (100)$$

d. h. die dielektrische Materialkonstante  $\epsilon_0$  der Gase, welche gleich ist dem dielektrischen Koeffizienten derselben im normalen Zustande vermindert um den dielektrischen Koeffizienten  $\frac{1}{4 \omega \pi}$  des Vakuums, ist der Gasdichte proportional, was dem Boltzmann'schen Gesetz entspricht.

### XVIII. Die Deformationsströme.

Auch die elektrische Leitfähigkeit  $\gamma$  setzt sich nach (33) zusammen aus einer Materialkonstanten  $\gamma_0$ , der natürlichen Leitfähigkeit und aus einer linearen Funktion der stofflichen Variablen. Es ist nach (34):

$$\gamma \stackrel{g}{=} \gamma_0 - \sum_x (p_x \bar{\epsilon}_x + q_x \bar{\mu}_x + v_x \bar{\gamma}_x + w_x \bar{\xi}_x) \cdot \epsilon. \quad (101)$$

Eine natürliche magnetische Leitfähigkeit wurde bisher noch für keinen Stoff konstatiert. Jedoch verursachen die stofflichen Variablen eine akzidentelle magnetische Leitfähigkeit, welche nach (34) den Wert hat:

$$\xi \stackrel{g}{=} - \sum_x (p'_x \bar{\epsilon}_x + q'_x \bar{\mu}_x + v'_x \bar{\gamma}_x + w'_x \bar{\xi}_x) \cdot \mu. \quad (102)$$

Die Deformationsgeschwindigkeit  $\nabla, \mathbf{v}$  des Mediums hat also auch auf die Leitfähigkeit des Mediums Einfluß. Auch in statisch deformierten Medien muß eine akzidentelle Änderung der Leitfähigkeit zu beobachten sein, was in derselben Weise wie die analoge Wirkung auf den dielektrischen Koeffizienten (siehe das vorhergehende Kapitel) zu deduzieren ist und ebenso muß die Leitfähigkeit mit der Dichte (Konzentration) des leitenden Bestandteiles einer Mischung steigen (siehe weiter unten Kapitel XXXV).

Für rasch deformierte Medien gibt die Tabelle (63) (erste Zeile, dritte und vierte Spalte) die Abhängigkeit der metalektrischen Variablen  $\bar{\gamma}$  und  $\bar{\xi}$  von der Deformationsgeschwindigkeit (35) an. Hiernach ist:

$$-v\bar{\gamma} - w\bar{\xi} = \frac{1}{2} K_0 (\nabla; \mathbf{v} + \mathbf{v}; \nabla) + K_3 \operatorname{div} \mathbf{v}, \quad (103)$$

worin nach p. 406

$$\begin{aligned} \frac{\omega}{2} (z^2 + yy') K_0 &= v_0 (n_0 y' - n'_0 z) + w_0 (n'_0 y + n_0 z), \\ \frac{\omega}{2} (z^2 + yy') K_3 &= (v_0 + 3v_3) (n_3 y' - n'_3 z) + (w_0 + 3w_3) (n'_3 y + n_3 z) + \\ &\quad + v_3 (n_0 y' - n'_0 z) + w_3 (n'_0 y + n_0 z). \end{aligned} \quad (104)$$

Die hierin vorkommenden Materialkonstanten  $nn'$  sind nach p. 428 sehr groß, die Materialkonstanten  $vw$  und die Dämpfungskonstanten  $yy'$  sind aber ungemein klein, überdies heben sich die mit  $y = y'$  behafteten Glieder hier präzise weg und es ist so wie auf p. 429 nach Gleichung (71) und (73):

$$K_0 = -2, \quad K_3 = 1 \quad (105)$$

und daher

$$\gamma = \gamma_0 - (\nabla; \mathbf{v} + \nabla \times \mathbf{v}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = \gamma_0 - [\nabla, \mathbf{v}] \cdot \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (106)$$

$$\xi = -(\nabla; \mathbf{v} + \nabla \times \mathbf{v}) \cdot \boldsymbol{\mu} = -[\nabla, \mathbf{v}] \cdot \boldsymbol{\mu}. \quad (107)$$

Diese akzidentellen Leitfähigkeiten, welche der Deformationsgeschwindigkeit proportional sind, bewirken, daß in Medien, welche im elektrischen oder magnetischen Felde rasch deformiert werden, die elektrischen, beziehungsweise magnetischen Deformationsströme

$$-[\nabla, \mathbf{v}] \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}, \quad \text{beziehungsweise} \quad -[\nabla, \mathbf{v}] \cdot \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{m}$$

auftreten. Diese Deformationsströme bewirken nach Gleichung (III) direkt eine umkehrbare Wärmeproduktion im Betrage:

$$-\theta'' : \nabla; \mathbf{v} = \frac{\omega - 2}{\omega} [\nabla, \mathbf{v}] : (\epsilon \cdot \mathbf{e}; \mathbf{e} + \mu \cdot \mathbf{m}; \mathbf{m}).$$

Diese Deformationsströme haben im allgemeinen nicht die Richtung der elektrischen, beziehungsweise magnetischen Feldstärke  $\mathbf{e}$ , beziehungsweise  $\mathbf{m}$ , nur wenn sie zu derselben senkrecht verlaufen, was in wichtigen Fällen vorkommt, so bewirken sie keinerlei direkte Energieverwandlung.

Diese Deformationsströme sind elektrische, beziehungsweise magnetische Wirbel, welche direkt nachgewiesen werden können (Versuche von Rowland, Röntgen, Wilson) oder durch Induktion von Strömen (Faraday'sche und Unipolarinduktion) oder durch ihre ladende Wirkung (Reibungselektrisierung und Piezoelektrisierung) merklich werden.

Die elektrischen Grundgleichungen (IIa) und (IIb) nehmen für im normalen Zustande befindliche Medien nach (26) und (27) die Form an:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon \cdot \mathbf{e}) + \frac{1}{2} (\mathbf{v} \cdot \nabla \epsilon) \mathbf{e} - [\nabla, \mathbf{v}] \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{e} - \epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{u} \psi + \\ + \gamma_0 \mathbf{e} + \gamma_0'' \mathbf{m} = c_0 \text{rot } \mathbf{m}, \quad (108)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\mu \cdot \mathbf{m}) + \frac{1}{2} (\mathbf{v} \cdot \nabla \mu) \mathbf{m} - [\nabla, \mathbf{v}] \cdot \mu \cdot \mathbf{m} + \mu_0 \nabla \cdot \mathbf{u}' \psi - \\ - \gamma_0'' \mathbf{e} + \gamma_0' \mathbf{m} = -c_0 \text{rot } \mathbf{e}. \quad (109)$$

Wir haben hier die Glieder mit den sehr kleinen Koeffizienten  $a$ ,  $b$ ,  $k$  und  $l$  weggelassen, welche übrigens durch die beibehaltenen analogen Glieder des elektrochemischen, beziehungsweise magnetochemischen Stromes mit den viel größeren Koeffizienten  $u$  und  $u'$  hinreichend repräsentiert werden. Ferner haben wir angenommen, daß das Medium gleichmäßig temperiert ist, und endlich haben wir sowie stets in diesem und dem vorhergehenden Teile dieser Abhandlung von der geringen materiellen Fluxion von  $\bar{\epsilon}$  und  $\bar{\mu}$  abgesehen, also gesetzt:

$$\frac{d\bar{\epsilon}}{dt} = 0, \quad \frac{d\bar{\mu}}{dt} = 0,$$

woraus für nicht krystallische Medien folgt:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} \cdot \mathbf{e} = -(\mathbf{v} \cdot \nabla \epsilon) \cdot \mathbf{e},$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} \cdot \mathbf{m} = -(\mathbf{v} \cdot \nabla \mu) \cdot \mathbf{m}.$$

Für im normalen Zustande nichtleitende Medien sind die sämtlichen Konstanten  $\gamma_0$  (Dämpfungs- und Schwingungskonstanten der elektromagnetischen Gleichungen) verschwindend klein. Die Annahme einer merklichen magnetischen Leitfähigkeit  $\gamma'_0$  ist überhaupt unzulässig. Hingegen könnten die Schwingungskonstanten  $\gamma''_0$  wenn auch nur äußerst kleine, so doch merkliche Werte haben. Man müßte, um ihr eventuelles Vorhandensein zu konstatieren, die Abhängigkeit der natürlichen Drehung der Polarisationssebene von der Wellenlänge des Lichtes sehr genau untersuchen, denn das Vorhandensein merklicher Werte dieser Schwingungskonstanten würde die optische Aktivität des Mediums beeinflussen (vgl. über die Theorie der natürlichen Drehung der Polarisationssebene die frühere Mitteilung in diesen Sitzungsber., Bd. CXVII, p. 454 ff.).

Es folgt für den Ruhefall aus Gleichung (109)

$$\gamma''_0 \mathbf{e} = \mu_0 \nabla \cdot \mathbf{u}' \rho, \quad (110)$$

da  $\psi$  mit Annäherung der Dichte  $\rho$  gleich ist. Es spricht diese Gleichung die elektromotorische Wirkung des Dichtengefälles eines Stoffes aus, erklärt sonach die kontaktelektromotorischen Wirkungen in Isolatoren, welche beobachtungsgemäß vorhanden und oft sehr beträchtlich sind. Über die damit verwandten elektromotorischen Wirkungen der Konzentrationsgefälle in Elektrolyten vgl. Kapitel XXXVIII.

#### XIX. Ausgleich der freien magnetischen Ladungen.

Nach meiner Theorie ist die körperliche Fluxion der elektrischen und magnetischen Ladungen keineswegs wie bei der Maxwell'schen Theorie gleich Null. Ersteres ist ein großer Vorzug, denn nur dadurch wurde es mir möglich, eine treffende Erklärung der Reibungselektrisierung und Piezoelektrisierung (siehe Kapitel XXII) zu geben. Der Dualität der elektrischen und

magnetischen Gleichungen wegen ist es hingegen gewiß, daß auch das Auftreten freier magnetischer Ladungen nicht prinzipiell ausgeschlossen ist und es muß erst der Grund aufgewiesen werden, warum dieselben niemals beträchtliche Größe erreichen können. Das Auftreten auch nur sehr kleiner magnetischer Ladungen dürfte ungemein starke Veränderungen des Mediums bewirken, durch deren Rückwirkung die magnetischen Ladungen sogleich ausgeglichen werden, so daß sie nicht zur Beobachtung gelangen können.

Tatsächlich enthalten alle stofflichen und chemischen Gleichungen ein Glied, welches der freien magnetischen Ladung  $\nabla \cdot \mu \mathfrak{m}$  proportional ist. Wenn eines dieser Glieder mit einer großen Materialkonstanten behaftet ist, so folgt, daß das Auftreten magnetischer Ladung an einer Stelle des Feldes dort große akzidentelle Änderungen einer stofflichen oder chemischen Variablen bewirkt. Die stofflichen Variablen sind nach der fünften Zeile der Tabelle (63) *ceteris paribus* der magnetischen Ladung proportional. Das gleiche gilt aber auch nach den Gleichungen (VI) für die chemischen Variablen  $\psi$ .

Nun ist nach (27)

$$\zeta' = (a' \bar{\epsilon} + b' \bar{\mu} + k' \bar{\gamma} + l' \bar{\xi} + w' \psi).$$

Da die sämtlichen Glieder der rechten Seite dieser Gleichung *ceteris paribus* der magnetischen Ladung proportional sind, so folgt, daß  $\zeta'$  selbst sehr beträchtlich durch das Auftreten einer solchen Ladung geändert werden kann. Alle anderen Einflüsse auf den Wert von  $\zeta'$  verschwinden dagegen, so daß wir setzen können:

$$\zeta' = K \operatorname{div} \mu \mathfrak{m}, \quad (110)$$

worin  $K$  eine sehr große positive Konstante sein möge. Wir brauchten uns hierbei gar nicht zu entscheiden, welche der stofflichen oder chemischen Variablen in so beträchtlichem Maße durch das Auftreten magnetischer Ladungen verändert wird. Da jedoch ein so starker Einfluß auf die stofflichen Variablen  $\bar{\epsilon}$   $\bar{\mu}$   $\bar{\gamma}$   $\bar{\xi}$  nicht wohl anzunehmen ist, da diese der Größe der stofflichen Eigenschwingungszahlen wegen die Strahlungserscheinungen wesentlich bestimmen und ein solcher Einfluß

an eigenartigen Strahlungserscheinungen sich merkbar machen müßte, wie solche noch nicht beobachtet wurden, nehme ich an, daß das Auftreten magnetischer Ladungen nicht stoffliche, sondern echte chemische Wirkungen hat (vgl. Kapitel XXXVIII, p. 484). Deshalb wurde auch nur die chemische Variable  $\psi$ , nicht aber die stofflichen Variablen in den Gleichungen (108) und (109) berücksichtigt, indem gesetzt wurde:

$$\zeta' = u'\psi. \quad (111)$$

Die magnetische Gleichung (109) nimmt, wenn wir die mit den verschwindend kleinen Konstanten  $\gamma'_0 \gamma''_0$  behafteten Glieder vernachlässigen, nach (110) und (111) die Form an:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\mu \mathbf{m}) + \frac{1}{2} (\mathbf{v} \cdot \nabla \mu) \mathbf{m} - [\nabla, \mathbf{v}] \cdot \mu \mathbf{m} + \\ + \mu \nabla (K \operatorname{div} \mu \mathbf{m}) = -c_0 \operatorname{rot} \mathbf{e}. \end{aligned} \quad (112)$$

Von dieser Gleichung wollen wir bei den folgenden Deduktionen ausgehen. Der Ausdruck für den magnetischen Deformationsstrom läßt sich in folgender Weise entwickeln:

$$\begin{aligned} [\nabla, \mathbf{v}] \cdot \mu \mathbf{m} &= (\nabla; \mathbf{v} + \nabla \times \mathbf{v}) \cdot \mu \mathbf{m} = \\ &= -\mathbf{v} \operatorname{div} \mu \mathbf{m} - \mathbf{v} \times \operatorname{rot} \mu \mathbf{m} + \operatorname{rot} (\mathbf{v} \times \mu \mathbf{m}) + \operatorname{grad} \mu \mathbf{m} \cdot \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (113)$$

Ferner ist es jedenfalls gestattet, zu setzen:

$$\mu \operatorname{grad} p + c_0 \operatorname{rot} \mathbf{e}' = \frac{1}{2} (\mathbf{v} \cdot \nabla \mu) \mathbf{m} + \mathbf{v} \times \operatorname{rot} \mu \mathbf{m} - \operatorname{grad} \mu \mathbf{m} \cdot \mathbf{v}, \quad (114)$$

worin  $p$  und  $\mathbf{e}'$  zwei eben durch diese Definition bestimmte (skalare, beziehungsweise vektorische) Verteilungen sind, welche sonach berechenbar sind, falls der Wert der rechten Seite von (114) für jeden Punkt des Feldes bekannt ist. Setzen wir dies in (112) ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\mu \mathbf{m}) + \mathbf{v} \operatorname{div} \mu \mathbf{m} + \operatorname{rot} (\mu \mathbf{m} \times \mathbf{v}) + \\ + \mu \operatorname{grad} p - \mu \operatorname{grad} K \operatorname{div} \mu \mathbf{m} = -c_0 \operatorname{rot} (\mathbf{e} + \mathbf{e}'). \end{aligned} \quad (115)$$

Bilden wir hiervon die Divergenz und berücksichtigen, daß

$$\frac{\partial}{\partial t} \operatorname{div} \mu \mathbf{m} + \operatorname{div} (\mathbf{v} \operatorname{div} \mu \mathbf{m}) = \frac{\partial}{\partial t} \operatorname{div} \mu \mathbf{m},$$



so ergibt sich schließlich

$$\frac{\delta}{\delta t} \operatorname{div} \mu \mathbf{m} = \operatorname{div} \mu \operatorname{grad} (K \operatorname{div} \mu \mathbf{m} - p). \quad (116)$$

Es ist dies eine Gleichung vom Typus der Fourier'schen Wärmeleitungsgleichung oder vom Typus der Diffusionsgleichung. Es werden sich also etwa vorhandene oder durch Deformation des Mediums im magnetischen Feld entstehende (durch Piezomagnetisierung oder Reibungsmagnetisierung entstehende) freie magnetische Ladungen  $\operatorname{div} \mu \mathbf{m}$  mit umso größerer Geschwindigkeit ausgleichen, je größer die Konstante  $K$  ist. Dieser Ausgleich führt aber nicht zur vollständigen Vernichtung der magnetischen Ladungen, sondern zu dem Gleichgewichte

$$K \operatorname{div} \mu \mathbf{m} = p, \quad (117)$$

welche Beziehung auch bei allen nicht allzu rasch verlaufenden Vorgängen im magnetischen Felde mit desto größerer Genauigkeit gilt, je größer die Konstante  $K$  ist. Nach (117) treten ceteris paribus desto geringere magnetische Ladungen auf, je größer die Konstante  $K$  ist. Da nach (114)  $p$  gleichzeitig mit  $\mathbf{v}$  verschwindet, so können in ruhenden Medien überhaupt keine freien magnetischen Ladungen bestehen.

## XX. Die Faraday'sche Induktion in bewegten Medien.

Unter Berücksichtigung der bei den stets verhältnismäßig langsam verlaufenden Induktionsexperimenten in bewegten Medien stets mit hinreichender Genauigkeit erfüllten Gleichung (117) nimmt die magnetische Gleichung (115) die Form an:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\mu \mathbf{m}) + \mathbf{v} \operatorname{div} \mu \mathbf{m} + \operatorname{rot} (\mu \mathbf{m} \times \mathbf{v}) = -c_0 \operatorname{rot} (\mathbf{e} + \mathbf{e}'). \quad (118)$$

Diese unterscheidet sich von der speziell diesen Induktionserscheinungen angepaßten Maxwell-Hertz'schen Gleichung nur durch den Wert  $-c_0 \operatorname{rot} \mathbf{e}'$ .

Damit aus meiner Theorie präzise dieselben Induktionserscheinungen folgen wie aus der direkt auf das Faraday'sche Induktionsgesetz gegründeten Maxwell'schen Theorie, muß die

Verteilung der Feldvariablen  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{m}$  und  $\mu$  die Bedingung erfüllen:

$$\operatorname{rot} \mathbf{e}' = 0. \quad (119)$$

Es muß also nach (114)  $p$  die Gleichung erfüllen:

$$\mu \operatorname{grad} p = \frac{1}{2} (\mathbf{v} \cdot \nabla \mu) \cdot \mathbf{m} + \mu \mathbf{v} \times \operatorname{rot} \mathbf{m} + \mathbf{v} \times (\nabla \mu \times \mathbf{v}) - \\ - \mu \operatorname{grad} \mathbf{m} \cdot \mathbf{v} - (\mathbf{m} \cdot \mathbf{v}) \nabla \mu,$$

was nach einer einfachen Umformung die Bedingung ergibt:

$$\operatorname{grad} (p + \mathbf{m} \cdot \mathbf{v}) \stackrel{=} {=} \mathbf{v} \times \operatorname{rot} \mathbf{m} - \frac{1}{2\mu} (\mathbf{v} \cdot \nabla \mu) \mathbf{m},$$

welche durch  $p$  nur erfüllt werden kann, wenn

$$\operatorname{rot} \left( \mathbf{v} \times \operatorname{rot} \mathbf{m} - \frac{1}{2\mu} (\mathbf{v} \cdot \nabla \mu) \mathbf{m} \right) \stackrel{=} {=} 0. \quad (120)$$

Ist diese Bedingung durch das vorhandene magnetische Feld oder durch die Inhomogenität der Verteilung des diamagnetischen Koeffizienten  $\mu$  nicht erfüllt, so werden nach meiner Theorie zwar genau die durch das Faraday'sche Induktionsgesetz bestimmten elektrischen Kräfte  $\mathbf{e}$  induziert, überdies aber noch die elektrischen Kräfte  $\mathbf{e}'$ . Letztere haben den Wert

$$\mathbf{e}' = \mathbf{v} \times \operatorname{rot} \mathbf{m} - \frac{1}{2\mu} (\mathbf{v} \cdot \nabla \mu) \mathbf{m} \quad (121)$$

und bewirken nur dann Induktionsströme, d. h. sie sind nur dann durch das Galvanometer nachweisbar, wenn sie (mindestens teilweise) solenoidal verteilt sind.

Die experimentelle Bestätigung oder Widerlegung der Annahme dieser neuen Induktionswirkungen wäre von großem Interesse, aber es gelang mir nicht, ein ausführbares Experiment zu ersinnen, bei welchem der Vektor  $\mathbf{e}'$  teilweise solenoidal verteilt ist. Das erste Glied der rechten Seite von (121) hat nur im Innern von bewegten Starkströmen hinreichend große Werte. Da aber hierbei die normale Faraday'sche Induktion ausgeschlossen werden muß, damit sie die neuen Induktionserscheinungen nicht verdeckt, so wäre nur

eine Rotationsbewegung eines zylindrischen Starkstromleiters um seine Achse zulässig und bei dieser ist der Vektor  $\mathbf{v} \times \text{rot } \mathbf{m}$  nichtsolenoidal verteilt.

Der zweite Teil der rechten Seite von (121) ist nur innerhalb der unendlich dünnen Oberflächenschicht von Eisenkörpern, welche sich im magnetischen Felde bewegen, weil nur in diesen Oberflächenschichten  $(\mathbf{v} \cdot \nabla \mu)$  große Werte hat. Um diese neue Induktionswirkung von der Faraday'schen Induktion unterscheiden zu können, dürfte man aber nur mit Eisenkörpern von Rotationsform, welche um ihre Achse rotieren, experimentieren, und hierbei ist  $(\mathbf{v} \cdot \nabla \mu)$  in der ganzen Oberflächenschicht gleich Null, weil  $\nabla \mu$  in den Orthogonalebenebenen der Geschwindigkeitsverteilung liegt. Insbesondere ist nicht zu erwarten, daß der rotierende Eisenanker einer Dynamomaschine merklich andere als die aus dem Faraday'schen Gesetze folgenden Induktionswirkungen hat.

Da man sonach die neuen Induktionswirkungen nicht leicht nachweisen kann, dieselben jedenfalls bei den bekannten Induktionsexperimenten keine Rolle spielen, so ist der Satz bewiesen:

Ist die Verteilung von  $\mu$  und  $\mathbf{m}$ , also das magnetische Feld, und ferner die Geschwindigkeitsverteilung  $\mathbf{v}$  gegeben, so berechnen sich hieraus die auftretenden elektromotorischen Kräfte (elektrischen Wirbel) nach meiner Theorie genau in derselben Weise wie nach der Maxwell'schen Theorie.

Damit wäre allerdings noch nicht bewiesen, daß ein Induktionsexperiment von längerer Dauer nach meiner Theorie ebenso verlaufen muß wie nach der Maxwell'schen Theorie, da das magnetische Feld  $\mathbf{m}$  nur anfänglich, nicht jederzeit willkürlich gegeben werden kann. Es muß also noch gezeigt werden, daß sich das magnetische Feld nach meiner Theorie bei gegebenen Anfangsbedingungen in derselben Weise ändert als nach der Maxwell'schen Theorie, d. h. es muß gezeigt werden, daß nach meiner Theorie dieselben Starkströme  $\text{rot } \mathbf{m}$  und dieselben magnetischen Ladungen  $\text{div } \mu \mathbf{m}$  auftreten, wie dies den Beobachtungen entspricht.

Nun treten nach meiner Theorie selbstverständlich dieselben elektrischen Ströme  $\text{rot } \mathbf{m}$  auf als nach der Maxwell'schen

Theorie, da diese ja stets sehr leicht nachweisbar sind und das Gleichungssystem deshalb nach dieser Richtung sehr genau angepaßt werden mußte. In dieser Beziehung ist meine Theorie der Maxwell'schen sogar überlegen, da sie die reibungselektrischen Ströme, den Hall'schen Strom etc. ergibt.

Endlich treten auch nach meiner Theorie nach Kapitel XIX niemals merkliche freie magnetische Ladungen  $\text{div } \mu \mathbf{m}$  auf.

Es muß also das magnetische Feld jederzeit während eines Induktionsexperimentes die auch nach der Maxwell'schen Theorie zu erwartende Verteilung haben und damit ist der Beweis, daß aus meiner Theorie nahezu präzise dieselben Induktionserscheinungen folgen, als nach der Maxwell'schen Theorie abgeschlossen.

### XXI. Unipolarinduktion und Rowland'scher Versuch.

Der Rowland'sche Effekt hat nach meiner Theorie sein genaues Analogon in der Unipolarinduktion. Beide Versuche sowie die ähnlichen von Röntgen und Wilson stellen direkte experimentelle Beweise für das wirkliche Vorhandensein des elektrischen, beziehungsweise magnetischen Deformationsstromes

$$-[\nabla, \mathbf{v}] \cdot \epsilon \mathbf{e}, \text{ beziehungsweise } -[\nabla, \mathbf{v}] \cdot \mu \mathbf{m}$$

dar. Diese Deformationsströme entstehen zufolge der raschen Torsion, welche das Medium erfährt, das die bei diesen Versuchen rotierenden festen Körper umgibt, weil dessen Torsion im starken elektrischen, beziehungsweise magnetischen Felde stattfindet. Auch die quantitative Übereinstimmung der Werte dieser Deformationsströme mit diesen Beobachtungen ist eine exakte (vgl. diese Sitzungsber., Bd. CXVII, p. 404).

### XXII. Reibungselektrisierung und Piezoelektrisierung.

Der Rowland'sche Strom ist ringförmig in dem tordierten Dielektrikum geschlossen, falls die rasche Torsion desselben keine merkliche Änderung seines dielektrischen Koeffizienten herbeiführt.

Tatsächlich wird aber bei den ungemein raschen Schiebungen, welche das Medium zwischen den bei reibungselektrischen Versuchen sich reibenden Körpern erfährt, nach der ersten Zeile der Tabelle (63) der dielektrische Koeffizient  $\epsilon$  eine akzidentelle Änderung erfahren und den Wert annehmen:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \bar{\epsilon} = \epsilon_0 + \alpha[\nabla, \mathbf{v}],$$

worin

$$\alpha = \frac{\bar{n}\zeta' - \bar{n}'s}{s^2 + \zeta\zeta'}.$$

Der Deformationsstrom hat also den Wert

$$-[\nabla, \mathbf{v}] \cdot \epsilon \cdot \mathbf{e} = -[\nabla, \mathbf{v}] \cdot \epsilon_0 \cdot \mathbf{e} - \alpha[\nabla, \mathbf{v}]^2 \cdot \mathbf{e}. \quad (122)$$

Die erste Komponente desselben ist der Rowland'sche Strom, welcher hiernach parallel zu den sich reibenden Platten verläuft, die zweite Komponente, welche dem Quadrate der Deformationsgeschwindigkeit proportional ist, ist der reibungselektrische Strom. Derselbe verläuft nach (122) senkrecht von einer Platte zu der anderen und bewirkt deshalb fortwährend ansteigende Ladungen derselben, durch welche das anfänglich zwischen denselben gegebene schwache kontakt-elektrische Feld [siehe Gleichung (110)] rasch ansteigt, falls  $\alpha$  positiv ist. Genaueres hierüber siehe l. c., p. 405 ff.

Über das hiermit zusammenhängende Kundt'sche Phänomen sowie die auf gleiche Ursache zurückzuführende Zähigkeit (innere Reibung) siehe Kapitel XII und XVII.

Auch der piezoelektrische Strom ist ein Beweis des wirklichen Vorhandenseins der Deformationsströme und erklärt sich unmittelbar und exakt durch meine Theorie, falls man das ziemlich allgemein anerkannte Vorhandensein eines remanenten elektrischen Feldes in den piezoelektrischen Kristallen berücksichtigt.

### XXIII. Haften der elektrischen Ladungen an der Materie.

Die Maxwell'sche Theorie schließt jede körperliche Fluxion der elektrischen und magnetischen Ladungen in Isolatoren prinzipiell aus. Dies geht zwar viel zu weit, da es ja leicht ist, durch reibungselektrische Wirkungen Ladungen in Isolatoren

zu erzeugen und da auch spontane Entladungen eintreten. Jedoch ist nicht zu verkennen, daß elektrische Ladungen sehr fest an starren Isolatoren haften können und lange bestehen, ohne sich auszugleichen.

Die elektrischen Ladungen verhalten sich in letzterer Beziehung gerade umgekehrt wie die magnetischen Ladungen, welche nach Kapitel XIX deshalb niemals zur Beobachtung gelangen, weil sie sich sogleich nach ihrer Entstehung mit sehr großer Geschwindigkeit ausgleichen. Es soll gezeigt werden, daß dieser Unterschied zurückgeführt werden kann auf die Kleinheit der elektrolytischen Wirkungen in Isolatoren und auf die Kleinheit der Dämpfungskonstanten  $\gamma$  und  $\gamma'$ .

Bezüglich des Haftens an der bewegten Materie würden sich aber elektrische und magnetische Ladungen gleich verhalten, woraus zu schließen ist, daß auch die elektrischen Ladungen sehr starke stoffliche Änderungen der geladenen Materie bewirken. Wir können jedoch nicht annehmen, daß die elektrischen Ladungen in Isolatoren starke chemische (elektrolytische) Wirkungen haben, denn da solche Ladungen herstellbar und chemische Wirkungen direkt beobachtbar sind, so ist man über diesen Punkt unterrichtet. Hingegen dürfen wir annehmen, daß die magnetischen Ladungen, wenn sie herstellbar wären, was nach Kapitel XIX nicht der Fall ist, starke chemische Wirkungen hätten und haben dafür umgekehrt auf die Annahme starker Änderungen der stofflichen Variablen zufolge der magnetischen Ladung verzichtet.

Wir müssen starke stoffliche Änderungen als Folge der elektrischen Ladungen annehmen, damit dieselben an der Materie haften. Rein elektromagnetische Vorgänge, soweit es solche gibt, wären nach meiner Theorie von der Bewegung der Materie vollkommen unabhängig, weil die Grundgleichungen (IIa) und (IIb) nicht die materiellen, sondern die lokalen Fluxionen der elektromagnetischen Vektoren bestimmen.

Die vierte Zeile der Tabelle (63) bestimmt die Abhängigkeit der stofflichen Variablen  $\bar{\gamma}$  und  $\bar{\xi}$  von der elektrischen Ladung  $\text{div } \epsilon_0 e$ . Wir nehmen an, daß die Konstanten  $k_3$  und  $l_3$  ungemein groß, hingegen die Dämpfungskonstanten  $\gamma\gamma'$  sehr klein sind. Hieraus folgt, daß diese starken stofflichen

Wirkungen keine merkliche Rückwirkung auf das (langsam veränderliche) elektrische Feld haben, denn sie bestimmen keinen merklichen elektrochemischen Strom  $\epsilon_0 \nabla \cdot \zeta$ , weil sie die Variable

$$\zeta = k\bar{\gamma} + l\bar{\xi} = \frac{k^2 y' + k'^2 y}{z^2 + yy'} \operatorname{div} \epsilon_0 \epsilon$$

nahezu ungeändert lassen. Diese Rückwirkung des inhomogenen stofflichen Feldes auf das statische elektrische Feld ist den verschwindend kleinen Dämpfungskonstanten  $yy'$  proportional und deshalb findet auch der Ausgleich elektrischer Ladungen in Isolatoren nur mit verschwindend kleiner Geschwindigkeit statt.

Dennoch sind die stofflichen Wirkungen der elektrischen Ladungen, besonders der unendlich starken räumlichen Ladungen in geladenen Konduktoroberflächen ihrer Größe wegen von wichtiger Wirkung auf das elektrische Feld, denn diese abnormalen Werte der stofflichen Variablen werden von der bewegten Materie mitgeführt und deshalb werden auch die gesetzmäßig mit diesen stofflichen Veränderungen verbundenen elektrischen Ladungen von der bewegten Materie, insbesondere von festen Medien (vgl. Kapitel XXXIII) vollständig mitgeführt.

Daß die elektromagnetischen Vorgänge nicht an sich an der Materie haften, sondern im Raume vor sich gehen, erkennt man an der Aberration des Lichtes, ferner wird das Licht auch in bewegten dichten Medien nur unvollständig von der Materie mitgeführt. Der Fizeau'sche Mitführungskoeffizient berechnet sich nach meiner Theorie zu 0.49 für Wasser bis 0.000005 für Luft (siehe diese Sitzungsber., Bd. CXVII, p. 459 ff.).

Weit stärker als das transversale Licht werden die longitudinalen elektrischen Strahlen meiner Theorie von der bewegten Materie mitgeführt, weil eben letztere Strahlen aus einer periodischen Verteilung positiver und negativer elektrischer Divergenzen bestehen, diese starke stoffliche Änderungen bedingen und deshalb von der bewegten Materie stark mitgeführt werden. Näheres hierüber in der zweiten Mitteilung.

## XXIV. Leitfähigkeit des Wismuts im magnetischen Felde.

Die zweite und dritte Zeile der Tabelle (63) bestimmt die Abhängigkeit der stofflichen Variablen von dem Quadrate der elektrischen und magnetischen Feldstärke. Obgleich dieselbe für normale Medien der Kleinheit der Konstanten  $p q y y'$  wegen keine direkt wahrnehmbaren Wirkungen hat, darf dieselbe für kein Medium gänzlich verschwinden; diese Abhängigkeit spielt eine wichtige Rolle in meiner Theorie, da sie nach Kapitel XIII und XVIII die ponderomotorischen Wirkungen im elektromagnetischen Felde und das Auftreten der Deformationsströme (also unter anderem die Induktionswirkungen) wesentlich mitbestimmt, welche Wirkungen der Größe der Konstanten  $n$  und  $n'$  wegen sehr merklich sind.

Die durch die Abhängigkeit der stofflichen Variablen von dem Quadrate der Feldstärken hervorgerufene akzidentelle elektrische Leitfähigkeit hat, da nach Kapitel XIII

$$p = p' = q = q' = 0$$

nach (34) den Wert

$$-(v\bar{\gamma} + w\bar{\xi}) \cdot \varepsilon = L_0 \varepsilon \cdot \varepsilon; \varepsilon \cdot \varepsilon + L_3 \varepsilon^2 \varepsilon^2 + M_0 \mu \cdot \mathbf{m}; \mathbf{m}; \mu + M_3 \mu^2 \mathbf{m}^2, \dots (123)$$

worin nach (63)

$$\begin{aligned} (z^2 + yy') L_0 &= v_0 (v_0 y' - n_0 z) + n_0 (n_0 y + v_0 z), \\ (z^2 + yy') M_0 &= v_0 (v'_0 y' - n'_0 z) + n_0 (n'_0 y + v'_0 z), \\ (z^2 + yy') L_3 &= (v_0 + 3v_3) (v_3 y' - n_3 z) + (n_0 + 3n_3) (n_3 y + v_3 z) + \\ &\quad + v_3 (v_0 y' - n_0 z) + n_3 (n_0 y + v_0 z), \\ (z^2 + yy') M_3 &= (v_0 + 3v_3) (v'_3 y' - n'_3 z) + (n_0 + 3n_3) (n'_3 y + v'_3 z) + \\ &\quad + v_3 (v'_0 y' - n'_0 z) + n_3 (n'_0 y + v'_0 z). \end{aligned} \quad (124)$$

In normalen Medien heben sich, da nach (71)

$$\frac{v_0}{n_0} = \frac{v'_0}{n'_0} \quad \text{und} \quad v_3 = n_3 = v'_3 = n'_3,$$

die mit  $z$  behafteten Glieder in jeder Zeile exakt auf. Die mit  $y$  und  $y'$  behafteten Glieder verschwinden der Kleinheit dieser Dämpfungskonstanten wegen. Die elektrische und magnetische



Feldstärke hat also in normalen Medien keinen merklichen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit. Da (123) und (124) den Wert der akzidentellen magnetischen Leitfähigkeit angeben, wenn man  $v$ , beziehungsweise  $w$  mit  $v'$ , beziehungsweise  $w'$  vertauscht, gilt für diese das gleiche.

In abnormalen Medien, welche die Konstantenbedingungen Kapitel XIII nicht erfüllen, sowie für normale Medien bei ungemein hohen Feldstärken ergibt sich eine geringe, von dem Quadrate der Feldstärken abhängende akzidentelle Leitfähigkeit.

Diese Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke zeigt sich am deutlichsten bei elektrischen Entladungen in Isolatoren und verwandten Erscheinungen, welche in der zweiten Mitteilung betrachtet werden sollen.

In metallischen Leitern wäre diese Wirkung, welche einer Abweichung von dem Ohm'schen Gesetze gleichkommt, schwer zu konstatieren, weil in Leitern hohe elektrische Feldstärken nur durch ungemein starke Ströme erzeugt werden können und die hierbei auftretenden Wärmeproduktionen und thermoelektrischen Effekte den in Rede stehenden Effekt verdecken.

Weit leichter muß die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von dem Quadrate der magnetischen Feldstärke zu beobachten sein, da starke Magnetfelder in Metallen ohne weiteres erzeugt werden können und keine störenden Nebenwirkungen haben, und tatsächlich wurde bei Wismut, Antimon und anderen Metallen die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von dem Quadrate der magnetischen Feldstärke konstatiert.

Je nach dem Werte der Konstanten  $v_0, w_0, v_3, w_3$ , beziehungsweise  $v'_0, w'_0, v'_3, w'_3$  in diesen Metallen muß nach (123) und (124) die longitudinale oder transversale Komponente der magnetischen Feldstärke verschieden starken Einfluß auf den Widerstand eines drahtförmigen oder plattenförmigen Leiters haben. Wenn beispielsweise diese Konstanten die Bedingung erfüllen:

$$\frac{v_0}{w_0} = \frac{v'_0}{w'_0}, \quad \frac{v_0 v'_0 + v_0 v'_3 + v_3 v'_0 + 3 v_3 v'_3}{w_0 w'_0 + w_0 w'_3 + w_3 w'_0 + 3 w_3 w'_3} = -\frac{y}{y'}$$

so ergibt sich nach (124):

$$M_z = -M_0, \text{ also } M_0 \mathbf{m} \times \mathbf{m} + M_z \mathbf{m}^2 = M_0 \mathbf{m} \times \mathbf{m}.$$

Die akzidentelle elektrische Leitfähigkeit ist dann nach (123) proportional dem rotorisch-dyadischen Quadrate  $\mathbf{m} \times \mathbf{m}$  der magnetischen Feldstärke und der durch die elektrische Feldstärke  $\epsilon$  bewirkte akzidentelle elektrische Leitungsstrom ist dann proportional dem Werte

$$M_0 \mathbf{m} \times \mathbf{m} \cdot \epsilon = M_0 \mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \epsilon),$$

d. h. die elektrische Leitfähigkeit wird in diesem Falle nur durch die transversale Komponente des magnetischen Feldes beeinflusst.

Über den sekundären Einfluß dieses Effektes auf den Hall-effekt vgl. Kapitel XXVII.

### XXV. Abhängigkeit des diamagnetischen Koeffizienten von der magnetischen Feldstärke.

Ferner wird die ebenfalls durch die dritte Zeile der Tabelle (63) ausgesprochene Abhängigkeit des diamagnetischen Koeffizienten  $\mu$  von dem Quadrate der magnetischen Feldstärke durch die Gestalt der Magnetisierungskurve des Eisens im wesentlichen bestätigt. Nach (63) ist

$$\mu = \mu_0 - z \mu \mathbf{m}^2,$$

worin  $\mu_0$  die diamagnetische Konstante, d. h. der Wert von  $\mu$  bei Abwesenheit des magnetischen Feldes  $\mathbf{m}$  ist, und  $z$  eine positive Materialkonstante vom Werte

$$z = \frac{sp' + \zeta q'}{s^2 + \zeta \zeta'}.$$

Es folgt also

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + z \mathbf{m}^2}$$

und der magnetische Fluktor  $\mu \mathbf{m}$  (die magnetische Induktion) ergibt sich als folgende Funktion des magnetischen Vektors  $\mathbf{m}$  (der magnetischen Feldstärke oder magnetisierenden Intensität)

$$\mu \mathbf{m} = \frac{\mu_0 \mathbf{m}}{1 + z \mathbf{m}^2}. \quad (125)$$

Hiernach steigt, so wie es der Beobachtung entspricht, die magnetische Induktion erst rasch, dann langsamer mit der Feldstärke. Nach (125) sollte sie aber ein Maximum erreichen, um dann weiterhin sehr langsam abzusinken. Dies kann wohl deshalb nicht beobachtet werden, weil der remanente Magnetismus eintritt, dessen Einfluß in (125) nicht berücksichtigt ist und welcher mit der magnetisierenden Feldstärke steigt, so daß die größeren Induktionen mehr verstärkt werden als die anfänglichen kleinen Induktionen, was den höheren Teil der Magnetisierungskurve merklich heben muß.

### XXVI. Remanenter Magnetismus.

Nach der vorletzten Zeile der Tabelle (63) ist

$$\bar{\xi} = \frac{\alpha}{z} \nabla \times \phi, \quad (126)$$

worin  $\phi$  die elastische Dyade ist, deren Skalar die Dichte  $\rho$  ist. Wir können also mit hinreichender Annäherung setzen:

$$\bar{\xi} = \frac{\alpha}{z} (I \times \nabla \rho). \quad (127)$$

Die elektrische Grundgleichung (IIa) nimmt im statischen Falle bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes die Form an:

$$w'' \bar{\xi} \cdot \mathbf{m} = c_0 \operatorname{rot} \mathbf{m}. \quad (128)$$

Aus (127) folgt sonach

$$\frac{\alpha w''}{z} \nabla \rho \times \mathbf{m} = c_0 \operatorname{rot} \mathbf{m}. \quad (129)$$

Wenn sonach senkrecht zu der magnetischen Feldstärke  $\mathbf{m}$  ein Dichtengefälle  $\nabla \rho$  (genauer ein Gefälle der elastischen Dyade  $\phi$ ) vorhanden ist, so tritt in einem Medium, dessen Konstante  $w''$  beträchtlichen Wert hat, vollkommen statisch ein magnetischer Wirbel  $\operatorname{rot} \mathbf{m}$  auf.

Diese Voraussetzungen sind erfüllt in der Mantelfläche eines gehärteten Magnetstabes, in welcher zufolge der Härtungsspannungen ein starkes Gefälle von  $\phi$ , eventuell auch ein

geringes Gefälle von  $\rho$  in der Normalrichtung vorhanden ist. Erzeugt man nun ein magnetisches Feld in der Längsrichtung des Magnetstabes, so muß nach (129) in der Härtungsschicht ein magnetischer Wirbel  $\mathbf{m}$  auftreten, welcher in der Mantelfläche den Magnetstab umkreist. Derselbe hat jene magnetischen Wirkungen, welche den Ampere'schen Molekularströmen zugeschrieben wurden, insbesondere besteht diese Stromdichte  $\text{rot } \mathbf{m}$  statisch, ohne Wärme zu produzieren, nur umkreist sie nicht die Moleküle, sondern den ganzen Magnetstab in seiner gehärteten Mantelfläche.

Dieser magnetische Wirbel erzeugt seinerseits ein magnetisches Feld, welches, wenn die Konstante  $\frac{\alpha w''}{z}$  entsprechendes Vorzeichen hat, dem magnetisierenden Felde gleichgerichtet ist und den magnetischen Wirbel verstärkt und aufrecht erhält, so daß derselbe auch nach Erlöschen des primären magnetisierenden Feldes nicht völlig erlöschen kann, womit der remanente Magnetismus erklärt ist.

Der Dualität der elektrischen und magnetischen Wirkungen wegen dürfte es möglich sein, die zweifellos vorhandene remanente Elektrisierung der piezoelektrischen Krystalle (vgl. Kapitel XXII) in analoger Weise zu erklären.

## XXVII. Hall'scher Effekt.

Nach der fünften Zeile der Tabelle (63) ist

$$\bar{\epsilon} = -\frac{a'\zeta' + b's}{s^2 + \zeta\zeta'} \nabla, \mu_0 \mathbf{m} = -K \nabla, \mu_0 \mathbf{m}, \quad (130)$$

wodurch die Abhängigkeit einer stofflichen Variablen von der Inhomogenität des magnetischen Feldes angegeben wird. Nun kann man starke Inhomogenitäten des magnetischen Feldes nur auf eine einzige Weise erzeugen, indem man nämlich einen starken elektrischen Strom durch einen Leiter von sehr kleinem Querschnitt, z. B. eine dünne Wismutplatte, sendet. Dann ist

$$\nabla, \mu_0 \mathbf{m} = \frac{1}{2} \mu_0 \text{rot } \mathbf{m} \times I.$$

Der akzidentelle Leitungsstrom hat nach den Gleichungen (34) den Wert

$$\bar{\varepsilon} \cdot (p \varepsilon + p'' \mathfrak{m}) = -\frac{1}{2} \mu_0 K p'' \mathfrak{m} \times \text{rot } \mathfrak{m}.$$

Es ist hierbei berücksichtigt worden, daß

$$\varepsilon \times \text{rot } \mathfrak{m} = 0.$$

Die elektrische Grundgleichung (IIa) nimmt hiernach die Form an:

$$\gamma_0 \varepsilon - k \mathfrak{m} \times \text{rot } \mathfrak{m} = c_0 \text{rot } \mathfrak{m}, \quad (131)$$

worin

$$k = \frac{1}{2} \mu_0 K p''.$$

Wenn man also noch ein starkes magnetisches Feld  $\mathfrak{m}$  hinzufügt, welches auf dem Hauptstrom  $\text{rot } \mathfrak{m}$  senkrecht steht, so tritt in der Binormalen ein Transversalstrom, beziehungsweise eine transversale elektromotorische Kraft von der Größe und Richtung

$$\frac{k}{\gamma_0} \mathfrak{m} \times \text{rot } \mathfrak{m} \quad (132)$$

auf, womit das Hall'sche Phänomen erklärt ist.

Die sechste Zeile der Tabelle (63) bestimmt den damit verwandten Ettinghausen-Nernst'schen Effekt, welcher weiter unten berechnet werden soll.

Da die in Kapitel XXIV berechnete akzidentelle Änderung der Leitfähigkeit des Wismuts im homogenen Magnetfeld nicht skalar, sondern dyadisch ist, so hat der durch dieselbe hervorgerufene Leitungsstrom im allgemeinen nicht die Richtung der elektrischen Feldstärke, es tritt also auch zufolge dieser Wirkung ein Transversalstrom auf, welcher im allgemeinen den hier berechneten Hall'schen Strom überdecken würde. Bei den Versuchsanordnungen, welche man verwendet hat, verläuft aber [abgesehen von dem Hall'schen Effekt, also von der elektromotorischen Kraft (132) selbst] der Strom senkrecht zu dem Magnetfeld und hat also die Änderung der Leitfähigkeit des Wismuts im Magnetfelde nur einen verschwindend kleinen sekundären Einfluß auf den Ausfall des Hall'schen Versuches.

## Fünfter Teil.

XXVIII. Bedeutung der chemischen Variablen  $\psi_{ij}$ .

Nach Kapitel VIII und Gleichung (1) ist die gesamte Dichte  $P_i$  der Komponente  $i$  einer Mischung gleich

$$P_i = \rho_i + \sum_j \rho_{ij}. \quad (133)$$

Hierin sind  $P_i$ ,  $\rho_i$  und  $\rho_{ij}$  die Skalare der realen dyadischen Variablen  $\Psi_i$ ,  $\psi_i$ , beziehungsweise  $\psi_{ij}$ . Nach (133) sind also die  $\rho_i$ ,  $\rho_{ij}$ ... als Anteile der gesamten Dichte  $P_i$  der Komponente  $i$  zu betrachten.

Für die Fluxion dieser Variablen  $\psi_i$ ,  $\psi_{ij}$ ... gelten nun ebenso viele besondere Gleichungen des Systems (nämlich die Gleichungen (VI*i*), (VI*ij*,...)) jeder einzelne der Anteile  $\rho_i$ ,  $\rho_{ij}$ ... der Dichte  $P_i$  folgt unabhängig einem anderen Gesetze, d. h. er verhält sich anders, hat andere Wirkungen als die übrigen Anteile der Komponente  $i$ . Aus dem Gleichungssystem ergibt sich aber überdies, daß diese verschiedenen Anteile der Komponente  $i$  verschiedene Eigenschaften haben, also in voller Bedeutung des Wortes sich in verschiedenen allotropen Zuständen befinden.

Es folgt dies schon daraus, daß die Materialkonstanten der physikalischen Gleichungen des Systems Funktionen der realen Variablen des Gleichungssystems sind, also auch von den unabhängigen Variablen  $\psi_i$ ,  $\psi_{ij}$ ... abhängen. Je nach dem wechselnden Mischungsverhältnis, d. h. je nach dem Verhältnis der Variablen  $\rho_i$ ,  $\rho_{ij}$ ... ändert also die Mischung ihre physikalischen Eigenschaften.

Insbesondere erhält die Folgerung, daß die  $\rho_i$ ,  $\rho_{ij}$ ... die Dichten allotroper Zustände der Komponente  $i$  sind, ihren vollen physikalischen Sinn dadurch, daß jeder chemischen Gleichung (VI*x*) ein System von vier stofflichen Gleichungen (IV*a<sub>x</sub>*), (IV*b<sub>x</sub>*), (V*a<sub>x</sub>*), (V*b<sub>x</sub>*) zugeordnet ist, welche nach den vorhergehenden Teilen dieser Abhandlung eine große Reihe verschiedener physikalischer Wirkungen des Anteiles  $x$  der Komponente  $i$  bestimmen. Unter diesen sind die Spektralerschei-

nungen besonders hervorzuheben. Jedes dieser Systeme von je vier stofflichen Gleichungen bestimmt zwei optische Eigenschwingungen des betreffenden Stoffes  $\kappa$ , jede der allotropen Modifikationen der Komponente  $i$  sendet also ihr eigenes Spektrum aus.

Von den Variablen  $\psi_{ij}$  (mit zwei verschiedenen Indizen  $i$  und  $j$ ) sind nun je zwei  $\psi_{ij}$  und  $\psi_{ji}$  paarweise gekoppelt, und zwar ist der Zusammenhang der Gleichungen  $(VI_{ij})$  und  $(VI_{ji})$ , welche die Fluxionen dieses Paares chemischer Variablen bestimmen, genau von gleicher Art, wie der Zusammenhang je eines Paares  $(IV_a, IV_b)$  oder  $(V_a, V_b)$  der stofflichen Gleichungen. Die Variablen  $\psi_{ij}$  und  $\psi_{ji}$  sind also ebenso gekoppelt wie die stofflichen Variablen  $\bar{\epsilon}_\kappa$  und  $\bar{\mu}_\kappa$  oder wie  $\bar{\gamma}_\kappa$  und  $\bar{\xi}_\kappa$ . Ferner sind die Gleichungen  $(VI_{ij})$  und  $(VI_{ji})$  energetisch dadurch gekoppelt, daß

$$K_{ij} = -K_{ji}. \quad (134)$$

Ein besonders enger Zusammenhang der voneinander unabhängig veränderlichen Variablen  $\psi_{ij}$  und  $\psi_{ji}$  wird dadurch geschaffen, daß die Materialkonstanten der stofflichen Gleichungen  $(IV_{ij})$  und  $(V_{ij})$  des einen Stoffes identisch sind mit den Materialkonstanten der stofflichen Gleichungen  $(IV_{ji})$  und  $(V_{ji})$  des anderen Stoffes. Der Anteil  $\rho_{ij}$  der Komponente  $i$  folgt also denselben stofflichen Gesetzen, verhält sich physikalisch ebenso, hat dieselben Wirkungen, sendet dasselbe Spektrum aus als der Anteil  $\rho_{ji}$  der Komponente  $j$ . Diese beiden Anteile der Komponenten oder chemischen Elemente  $i$  und  $j$  sind also miteinander zu einem physikalisch einheitlichen Stoffe, der chemischen Verbindung der beiden Elemente durch das Gleichungssystem verbunden.

Sonach bedeutet  $\rho_i$  die Dichte des chemisch freien Anteiles des Elementes  $i$ , und  $\rho_{ij}$  die Dichte jenes Anteiles des Elementes  $i$ , welcher chemisch verbunden ist mit jenem Anteil des Elementes  $j$ , welcher die Dichte  $\rho_j$  hat.

### XXIX. Oszillatorische chemische Vorgänge.

Die eigentlich chemischen Prozesse, insbesondere sehr rasch ablaufende Verbindungsvorgänge müssen nicht notwendig aperiodisch verlaufende Ausgleichsprozesse sein, sondern

können rasch gedämpfte oszillatorische Vorgänge darstellen, indem auf die anfängliche Bindung jedes der Elemente nach einer halben Schwingungsdauer der chemischen Oszillation seine teilweise Freigabe, auf diese nach einer weiteren halben Schwingungsdauer wieder Bindung, hierauf nochmals eine geringere Dissoziation folgt usf. mit immer kleinerer Amplitude, bis das chemische Gleichgewicht erreicht ist, wie wir nun berechnen wollen.

Als Beweis für das tatsächliche Vorhandensein solcher eigentlich chemischer Schwingungen (Verbindungs- und Zersetzungsschwingungen) kann das charakteristische Spektrum glühender chemischer Verbindungen angesehen werden. Während die Elemente, z. B. Ba und Cl, Linienspektren aussenden, emittiert die glühende Verbindung (BaCl) eine oder mehrere Spektralbanden, das beispielsweise genannte Bariumchlorid sendet bekanntlich eine ganze Serie von grünen Banden aus. Auch Verbindungen von Nichtmetallen zeigen dasselbe Verhalten, so senden z. B. Kohlenstoffdämpfe und Stickstoff Linienspektren aus, während das Cyan eine Reihe schöner Banden emittiert. Ich habe die Spektralbanden zurückgeführt auf die periodische Exzitation einer gedämpften einfachen Eigenschwingung durch eine weit langsamere Unterschwingung.<sup>1</sup> Die Differenz der Schwingungszahlen zweier aufeinanderfolgender Linien der Bande ist ein ganzzahliges Vielfaches der Schwingungszahl dieser exzitierenden Unterschwingung (vgl. diese Sitzungsber., Bd. CXVII, p. 429), welche ich für eine eigentlich chemische Schwingung, d. i. für eine periodische Umsetzung der chemischen Variablen  $\phi_{ij}$  und  $\phi_{ji}$  halte. Die Schwingungszahl dieser chemischen Unterschwingungen ist sonach bekannt, sie ist weit kleiner als jene der von dieser Unterschwingung exzitierten stofflichen Schwingungen, d. h. der periodischen Umsetzungen der stofflichen Variablen  $(\bar{\epsilon}\bar{\mu})$ , beziehungsweise  $(\bar{\gamma}\bar{\xi})$ , welche stofflichen Schwingungen zufolge der Koppelung der elektromagnetischen und stofflichen Gleichungen die Emission des Lichtes bewirken (siehe diese Sitzungsber., Bd. CXVII, p. 427).

<sup>1</sup> Diese Sitzungsber., Bd. CIII, p. 320.



Die chemischen Gleichungen (VI<sub>ij</sub>) und (VI<sub>ji</sub>) sind durch die linearen Verwandlungsglieder (Schwingungs- und Dämpfungsglieder, vgl. p. 409) genau ebenso gekoppelt wie die stofflichen Gleichungspaare, z. B. die Gleichungen (IV<sub>a</sub>) und (IV<sub>b</sub>).

Betrachten wir zunächst die chemischen Schwingungen für sich, indem wir annehmen, daß kein elektromagnetisches Feld vorhanden ist, daß das Medium homogen und isotrop ist und daß die stofflichen Variablen hinreichend kleine Werte haben, so daß wir ihre Quadrate vernachlässigen können, so nehmen die Gleichungen (VI<sub>ij</sub>) und (VI<sub>ji</sub>) die Form an:

$$\varphi_{ij} \frac{\delta \rho_{ij}}{\delta t} - K_{ij} \rho_i \rho_j + \zeta_{ij} \rho_{ij} + S_{ji} \rho_{ji} = 0, \quad (135)$$

weil  $I: r_{ij} = \rho_{ij} I$ ,

$$\varphi_{ji} \frac{\delta \rho_{ji}}{\delta t} - K_{ji} \rho_j \rho_i + \zeta_{ji} \rho_{ji} + S_{ij} \rho_{ij} = 0, \quad (136)$$

weil  $I: r_{ji} = \rho_{ji} I$ .

Wir begnügen uns mit der skalaren Form dieser Gleichungen, da die dyadische Form derselben nur bei Berechnung der Lichtemission glühender Krystalle oder glühender deformierter elastischer Medien in Betracht kommt.

Im Ruhefalle mögen diese Variablen die Werte  $\rho_i^*$ ,  $\rho_j^*$ ,  $\rho_{ij}^*$  und  $\rho_{ji}^*$  haben. Es folgt aus obigen Gleichungen für

$$\frac{\delta \rho_{ij}}{\delta t} = 0, \quad \frac{\delta \rho_{ji}}{\delta t} = 0,$$

also für den Ruhefall

$$-K_{ij} \rho_i^* \rho_j^* + \zeta_{ij} \rho_{ij}^* + S_{ji} \rho_{ji}^* = 0, \quad (137)$$

$$-K_{ji} \rho_j^* \rho_i^* + \zeta_{ji} \rho_{ji}^* + S_{ij} \rho_{ij}^* = 0. \quad (138)$$

Bezeichnen wir mit

$$\bar{\rho}_i = \rho_i - \rho_i^* = -\bar{\rho}_{ij} = -\rho_{ij} + \rho_{ij}^*$$

die Abweichungen der Variablen von ihren Ruhewerten, so folgt durch Subtraktion des letzteren Gleichungspaares von dem vorhergehenden, wenn man die Produkte der als sehr klein vorausgesetzten Abweichungen  $\bar{\rho}_i$ ,  $\bar{\rho}_j$  vernachlässigt:

$$(\zeta_{ij} + K_{ij} \rho_j^*) \bar{\rho}_{ij} + (-S_{ji} + K_{ij} \rho_i^*) \bar{\rho}_{ji} = \varphi_{ij} \frac{\delta \bar{\rho}_{ij}}{\delta t}, \quad (139)$$

$$(-\zeta_{ji} + K_{ji} \rho_i^*) \bar{\rho}_{ji} + (-S_{ij} + K_{ji} \rho_j^*) \bar{\rho}_{ij} = \varphi_{ji} \frac{\delta \bar{\rho}_{ji}}{\delta t}. \quad (140)$$

Dies sind Schwingungsgleichungen. Die Schwingungszahl  $p_0$  dieser chemischen Verbindungs- und Zersetzungsschwingungen berechnet sich zu

$$p_0^2 = - \frac{(S_{ij} - K_{ji} \rho_j^*)(S_{ji} - K_{ij} \rho_i^*)}{\varphi_{ij} \varphi_{ji}} \quad (141)$$

und die Dämpfungszahl  $\alpha$  derselben ist

$$\alpha = \frac{1}{2p_0} \left( \frac{\zeta_{ij} - K_{ij} \rho_i^*}{\varphi_{ij}} + \frac{\zeta_{ji} - K_{ji} \rho_j^*}{\varphi_{ji}} \right). \quad (142)$$

Hiernach hängt die Schwingungszahl einigermaßen von der Dichte  $\rho_i^*$ , beziehungsweise  $\rho_j^*$ , also von dem Dissoziationsgrad ab, welcher Einfluß aber, wie wir sehen werden, gerade für hohe Dissoziationsgrade und geringe Dichten verschwindet, welche Voraussetzungen bei der Lichtemission durch glühende dampfförmige Verbindungen erfüllt sind. Für diese ist

$$p_0^2 = - \frac{S_{ij} S_{ji}}{\varphi_{ij} \varphi_{ji}}. \quad (143)$$

Wenn die Materialkonstanten  $S_{ij}$  und  $S_{ji}$  (deren Wert und Vorzeichen von Dichte und Temperatur nicht merklich abhängt) entgegengesetztes Vorzeichen haben, so ist die Schwingungszahl  $p_0$  reell und dann gleichen sich gelegentlich gegebene kleine Abweichungen  $\bar{\rho}_{ij}$  und  $\bar{\rho}_{ji}$  von dem normalen Ruhezustand unter gedämpften Oszillationen aus. Wenn hingegen  $S_{ij}$  und  $S_{ji}$  gleiches Vorzeichen haben, so ist  $p_0$  imaginär und die Verbindung gänzlich instabil (vgl. diese Sitzungsber., Bd. CXVII, p. 423).

### XXX. Konstanz der gewichtsprozentischen Zusammensetzung der Verbindungen.

Nach (134), (137) und (138) gilt für den Ruhefall

$$\zeta_{ij} \rho_{ij}^* + S_{ji} \rho_{ji}^* + \zeta_{ji} \rho_{ji}^* + S_{ij} \rho_{ij}^* = 0 \quad (144)$$

oder

$$\frac{\rho_{ij}^*}{\rho_{ji}^*} = - \frac{S_{ji} + \zeta_{ji}}{S_{ij} + \zeta_{ij}}. \quad (145)$$

Die Dichten  $\rho_{ij}^*$  und  $\rho_{ji}^*$  der miteinander chemisch verbundenen Anteile der Elemente  $i$  und  $j$  müssen also im Ruhefall in einem konstanten Verhältnisse stehen oder die Massen derselben in einem bestimmten Raume stehen in konstantem gewichtsprozentischen Verhältnisse.

Aus den sämtlichen drei prinzipiell wichtigen Beziehungen (134), (143) und (145) geht hervor, daß die analogen Konstanten des Gleichungspaares (VI $ij$ ) und (VI $ji$ ) entgegengesetztes Vorzeichen haben müssen, falls eine stabile Verbindung der betreffenden Elemente möglich sein soll; das gleiche gilt auch für jene Konstanten des Gleichungspaares, welche den Einfluß der Inhomogenität des elektrischen Feldes (also die Elektrolyse) bestimmen.

Man kann diese mit Notwendigkeit aus meiner Theorie folgende Vorzeichenbeziehung unter Verwendung der üblichen Ausdrucksweise auch in der Form aussprechen: Zwei Elemente  $i$  und  $j$  haben nur dann Wahlverwandtschaft oder chemische Affinität zueinander, wenn sie eine polare Gegensätzlichkeit haben, welche sich durch das entgegengesetzte Vorzeichen der analogen Materialkonstanten des die Verbindung charakterisierenden Gleichungspaares ausdrückt, welche auch ihr relatives elektropositives, beziehungsweise elektro negatives Verhalten bestimmen. Dasselbe Element, welches gegen ein zweites Element negativ sich verhält, kann sich gegen ein drittes (aber wohl meist schwächer) positiv verhalten, d. h. in dem entsprechenden Gleichungspare durch eine Gleichung mit positiven Konstanten vertreten sein. Die Konstanten jener Gleichungen, welche die Verbindung der Elemente mit sich selbst (die dimeren Kondensationen) bestimmen, folgen notwendigerweise ganz anderen Gesetzen (vgl. Kapitel XXXIII).

### XXXI. Gay-Lussac-Avogadro'sches Gesetz.

Das Gay-Lussac'sche Gesetz, nach welchem die Gas- oder Dampfvolumen der sich verbindenden (äquivalenten)

Mengen der Elemente und des Verbindungsproduktes in rationalem Verhältnisse (meist in dem Verhältnisse sehr kleiner ganzer Zahlen) stehen, liefert nur eine einfache Beziehung zwischen den Materialkonstanten des Gleichungssystems.

Es muß für die Gay-Lussac'schen Gaskonstanten, das sind die in Gleichung (30) eingeführten Konstanten  $R_x$  der Wärme Gleichung (III) und für die Schwingungskonstanten der chemischen Gleichungen (VI) die Beziehung gelten:

$$-\frac{(S_{ji} + C_{ji})}{(S_{ij} + C_{ij})} = \frac{R_j}{R_i}. \quad (146)$$

Hieraus folgt nach (145)

$$\frac{\rho_{ij}^*}{\rho_{ji}^*} = \frac{R_j}{R_i}, \quad (147)$$

d. h. das Gewichtsverhältnis, in welchem sich zwei Elemente verbinden, ist das Verhältnis zweier Materialkonstanten der freien Anteile der Elemente, also das Verhältnis zweier Zahlen, welche einzeln von je einem der beiden Elemente abhängen, von dem anderen Elemente aber unabhängig sind. Diese Zahlen nennt man Atomgewichte der Elemente.

Aus (147) geht ferner hervor, daß die Atomgewichte der Elemente nichts anderes sind als die reziproken Werte ihrer Gaskonstanten  $R_i$ , beziehungsweise  $R_j$ .

Eine weitere Beziehung zwischen den Materialkonstanten des Gleichungssystems muß die Gaskonstante  $R_{ij}$  des Verbindungsproduktes als Funktion der Gaskonstanten  $R_i$  und  $R_j$  der Elemente der Verbindung bestimmen oder, was dasselbe aussagt, das Molekulargewicht als Funktion der beiden Atomgewichte bestimmen. Da alle einfachen Beziehungen zwischen den Materialkonstanten des Gleichungssystems willkommen sind, da sie das Gleichungssystem vereinfachen, so kann sich meine Theorie jeder sichergestellten Beziehung zwischen dem Molekulargewicht der Verbindung und den Atomgewichten der Bestandteile gleich gut anpassen. Ich vermute allerdings, daß das System der chemischen Verbindungen, so vortrefflich es geordnet ist, doch auf einer künstlichen Basis aufgebaut sein

dürfte. Der Satz, daß das Molekulargewicht gleich der Summe der Atomgewichte ist, folgt keineswegs aus der Beobachtung, sondern ist ausschließlich eine Konsequenz der Molekularhypothese, ja dieser Satz widerspricht sogar dem Augenschein und kann nur durch die Avogadro'sche Nothypothese, daß die meisten gasförmigen Elemente im freien Zustande dimer sind und vor der Verbindung monomerisieren, gedeckt werden. Unbefangen betrachtet, sprechen die Gay-Lussac'schen Volumbeziehungen dafür, daß das Molekulargewicht gleich der halben Summe der Atomgewichte ist (vgl. Ann. d. Phys., Bd. 3 (1900), p. 613 ff.).

Man kann nur als sichergestellt betrachten, daß das Molekulargewicht eine lineare Funktion der Atomgewichte mit rationalen Koeffizienten ist, und würde mit dieser freieren Annahme zu einem natürlicheren und einfacheren System der chemischen Verbindungen gelangen. Das System der komplizierteren organischen Verbindungen wird hiervon keinesfalls berührt, da diese Verbindungen auseinander durch Wechselersetzungen abgeleitet werden können, über deren Volumgesetz kein Zweifel besteht und welche auch nichts zur Entscheidung dieser Frage beitragen können, da sich bei Wechselersetzungen die fraglichen Volumsänderungen der einzelnen Verbindungs- und Zersetzungs Vorgänge aufheben.

Selbstverständlich muß die Entscheidung dieser Frage den Chemikern überlassen bleiben und ich glaube daher am besten zu tun, wenn ich im folgenden stets voraussetze, daß das Molekulargewicht gleich der Summe der Atomgewichte ist.

### XXXII. Chemische Massenwirkung. Reaktionsgeschwindigkeit.

Kehren wir nun zu den Grundgleichungen (135), (136) zurück. Für den Gleichgewichtsfall folgt aus (137)

$$S_{ji} \rho_{ji}^* + C_{ij} \rho_{ij}^* = K_{ij} \rho_i^* \rho_j^*. \quad (148)$$

Diese Gleichgewichtsbedingung nimmt nach (145) die Form an:

$$\rho_{ij}^* = K \rho_i^* \rho_j^*, \quad (149)$$

worin

$$K = K_{ij} \frac{S_{ji} + \zeta_{ji}}{S_{ji}(S_{ij} + \zeta_{ij}) - \zeta_{ij}(S_{ji} + \zeta_{ji})}$$

Gleichung (149) spricht das Guldberg-Waage'sche Massenwirkungsgesetz in jener Form aus, welche dann gilt, wenn die chemische Verbindung der Elemente  $i$  und  $j$  unter Reduktion des Dampfvolums auf die Hälfte stattfindet und welche auch für die Hydrolyse eines Salzes (mit starker Basis und schwacher Säure oder umgekehrt) gilt.

Aus Gleichung (149) folgt auch das bekannte Ansteigen des Dissoziationsgrades bei Volumvergrößerung oder steigender Verdünnung.

Wenn die Gleichgewichtsbedingung (149) noch nicht erfüllt ist, so bestimmt die Grundgleichung (135) die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher der chemische Prozeß abläuft. Setzen wir zunächst voraus, daß die Reaktion so langsam abläuft, daß das stöchiometrische Gleichgewicht innerhalb der jeweilig vorhandenen Verbindung nicht merklich gestört ist, daß also (145) auch während der hier betrachteten Reaktionen gilt, so folgt statt (149) aus (135):

$$k \frac{\delta \rho_{ij}}{\delta t} - K \rho_i \rho_j + \rho_{ij} = 0, \quad (150)$$

worin

$$k = \frac{K}{K_{ij}} \varphi_{ij}$$

Hieraus folgt, daß der Prozeß, je nachdem die freien Anteile der Elemente oder das Verbindungsprodukt im Überschuß vorhanden ist, in dem einen oder anderen Sinn abläuft, jedoch stets so, daß eine Annäherung an das Reaktionsgleichgewicht erreicht wird, und zwar ist die Reaktionsgeschwindigkeit desto größer, je weiter der Dissoziationsgrad von dem durch (149) bestimmten, im Gleichgewichtsfalle vorhandenen Dissoziationsgrad entfernt ist.

Betrachten wir jedoch sehr stürmisch verlaufende Reaktionen, so dürfen wir nicht voraussetzen, daß schon während derselben (145) gilt, d. h. das jeweilig vorhandene Verbindungs-

produkt ist nicht nach konstantem Gewichtsverhältnis zusammengesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann durch (135) und (136) bestimmt und führt nur dann zu dem stöchiometrischen und Reaktionsgleichgewichte, wenn die Dämpfung (142) der eintretenden chemischen Oszillationen positiv ist.

### XXXIII. Dimerisierung. Kondensation. Erstarren.

Der Kondensation gehen Polymerisierungen, das sind Kondensationen nach ganzzahligem Volumverhältnis voraus. Die Ähnlichkeit dieses Volumgesetzes mit dem Gay-Lussac'schen Volumgesetze der chemischen Verbindung läßt eine Beziehung zwischen diesen Erscheinungen erkennen. Auch nach meiner Theorie wird die Polymerisation und allgemeiner die Kondensation als eine chemische Verbindung des Stoffes mit sich selbst aufgefaßt und die Dimerisation des Stoffes  $\alpha$  durch die Gleichung (VI $\alpha\alpha$ ) bestimmt, welche ganz analog gebaut ist wie die übrigen chemischen Gleichungen (VI $ij$ ), doch bedingt die Gleichheit der beiden Indizen  $\alpha$  wesentliche Abweichungen der Dimerisationsgleichung (VI $\alpha\alpha$ ) von den übrigen chemischen Gleichungen, wodurch die wesentlichen Unterschiede des Kondensationsvorganges und der chemischen Verbindungsvorgänge erklärt werden können.

Die Gleichung (VI $\alpha\alpha$ ) nimmt unter denselben Voraussetzungen, unter welchen (135), (136) gilt, die analoge Form an:

$$\varphi_{\alpha\alpha} \frac{\delta \rho_{\alpha\alpha}}{\delta t} - K \rho_{\alpha}^2 + S'_{\alpha\alpha} \rho_{\alpha\alpha} = 0, \quad (151)$$

worin

$$S'_{\alpha\alpha} = S_{\alpha\alpha} + \zeta_{\alpha\alpha}.$$

Hierin ist  $\rho_{\alpha\alpha}$  die Dichte des in dimerer Form vorhandenen Anteiles des Stoffes  $\alpha$  und  $\rho_{\alpha}$  die Dichte des in monomerem Zustande vorhandenen Anteiles desselben. Diese Gleichung bestimmt wieder das Dimerisationsgleichgewicht, beziehungsweise die Geschwindigkeit, mit welcher dasselbe angestrebt wird.

Die Gleichung (151) gilt auch für die von Arrhenius angenommene Dissoziation der Elektrolyten in (z. B. wässriger)

Lösung, welche ich nicht für eine Dissoziation, sondern für eine Monomerisierung des nichtdissoziierten Elektrolyten halte. Jedoch gilt (151) nur für schwache Elektrolyten. Für starke Elektrolyten gilt ein anderes Verdünnungsgesetz,<sup>1</sup> welches erkennen läßt, daß in diesen nicht selten die nicht leitungs-fähige allotrope Modifikation des Elektrolyten sich in trimerem Zustand in der Lösung befindet, während die leitungs-fähige allotrope Modifikation sich in dimerem Zustande befindet.

Ein wesentlicher Unterschied der Dimerie und der chemischen Verbindung besteht darin, daß die wichtige Beziehung (134) unmöglich erfüllt werden kann, wenn die Indizen  $i$  und  $j$  einander gleich sind, zufolge dessen kann die durch (134) bestimmte einfache Energieverwandlung innerhalb des Gleichungspaares  $(VI_{ij})$  und  $(VI_{ji})$  nicht in ähnlicher Weise bei der Dimerisation stattfinden. Das zu dem quadratischen Verwandlungsgliede  $K\rho_x^2$  der Dimerisationsgleichung  $(VI_{xx})$  oder (151) energetisch komplementäre Glied muß zufolge dessen in der chemischen Schlußgleichung (VII) auftreten (vgl. Kapitel XV, p. 439). Hiernach steht die Dimerie in kausalem Zusammenhange mit der Gravitation. Ein Stoff  $x$ , für welchen keine Kondensationsgleichung nach Art von (151) gilt, d. h. für welchen die Konstante  $K$  gleich Null ist, welcher also nicht weiter kondensierbar ist, ist nach Kapitel XV auch nicht aktiv gravitationsfähig, obgleich er die volle passive Gravitation (Wägbarkeit) bewahrt. Ob aber solche Stoffe in merklichen Mengen vorkommen, ist fraglich. Die starren Medien sind keineswegs in ganz stabilem, bei weiterer Temperaturerniedrigung nicht weiter veränderlichem Zustande zu denken, wie aus dem oft beobachtbaren mehrfachen Umkrystallisieren bei fortschreitender Temperaturerniedrigung unverkennbar hervorgeht.

Jedoch muß, wenn das Gleichungssystem aus einer begrenzten Zahl von Gleichungen bestehen soll (und dies ist doch wahrscheinlich), auch die Kondensation einmal ein Ende haben,<sup>2</sup> also ist nicht unwahrscheinlich, daß jedem starren

<sup>1</sup> Siehe Van 't Hoff, Theoret. u. phys. Chemie (1898), I. Heft, p. 118.

<sup>2</sup> Um die Dichte eines Stoffes auf den 1000fachen Wert zu heben, sind zehn aufeinanderfolgende Dimerisationen nötig.



Körper eine geringe Menge seiner nicht weiter kondensationsfähigen (inaktiven) Modifikation beigemischt ist. Da man dieser Modifikation extreme Werte der Materialkonstanten zuschreiben darf, könnte ihr Auftreten trotz ihrer geringen Konzentration die Eigenschaften des Mediums merklich ändern, ja vielleicht ist das Auftreten einer geringen Menge dieser inaktiven allotropen Modifikation des Stoffes die Ursache der auffallenden Eigenschaftsänderung desselben, welche man als Erstarren bezeichnet. Man würde durch diese Annahme die nötige Freiheit in der Wahl der Materialkonstanten gewinnen, um einige besondere Eigenschaften starrer Medien einfach beschreiben zu können.

Dieser inaktive Kern der starren Körper dürfte eine hohe Elastizitätskonstante  $\eta$  haben. Die Inaktivität dieses Stoffes muß dadurch zum Ausdruck gebracht werden, daß fast alle Materialkonstanten der stofflichen Gleichungen (IV) und (V) desselben nahezu gleich Null gesetzt werden, mit Ausnahme der Konstanten  $e$  der Gleichung (IVa), welche ungemein hohen Wert haben dürfte, und der Konstanten  $b_3$  und  $s$  der Gleichung (IVb). Die stofflichen Gleichungen des inaktiven Kerns reduzieren sich hiernach auf

$$e \frac{d\bar{\epsilon}}{dt} + s\bar{\mu} = 0, \quad (\text{IV } a')$$

$$b_3 \operatorname{div} \epsilon_0 \mathbf{e} - s\bar{\epsilon} = 0, \quad (\text{IV } b')$$

aus welchen folgt:

$$\frac{d}{dt} \operatorname{div} \epsilon_0 \mathbf{e} = \frac{1}{e} \frac{s^2}{b_3} \bar{\mu}. \quad (152)$$

Hierdurch ist das Haften elektrischer Ladungen starrer Körper an der Materie bei Bewegungen derselben (vgl. Kapitel XXIII) ebensogut gesichert als durch die elektromagnetischen Gleichungen der Maxwell'schen Theorie und sind die elektromagnetischen Gleichungen meiner Theorie von dieser einschränkenden Bedingung, welche die Erklärung der Aberration des Lichtes, der Reibungselektrisierung, des Fizeau'schen Phänomens etc. unmöglich machen würde, befreit.

### XXXIV. Theorie der photochemischen Erscheinungen.

Die stofflichen Eigenschwingungen, d. h. die periodischen Umsetzungen der Variablen  $\bar{\epsilon}_x$  und  $\bar{\mu}_x$ , beziehungsweise  $\bar{\gamma}_x$  und  $\bar{\xi}_x$  ineinander, welche Schwingungen wir kurz mit  $(\bar{\epsilon}_x, \bar{\mu}_x)$ , beziehungsweise  $(\bar{\gamma}_x, \bar{\xi}_x)$  bezeichnen, sind einerseits durch die in den elektromagnetischen Gleichungen auftretenden elektrochemischen Ströme

$$\epsilon_0 \cdot \nabla \cdot \zeta \stackrel{3}{=} \epsilon_0 \cdot \nabla \cdot (a\bar{\epsilon} + b\bar{\mu} + \dots) \text{ etc.},$$

andererseits durch die zu diesen komplementären Glieder  $a\nabla, \epsilon_0 \bar{\epsilon}$ ,  $b\nabla, \epsilon_0 \bar{\mu}$  etc. der stofflichen Gleichungen mit den elektromagnetischen Vorgängen gekoppelt, derart, daß elektromagnetische Strahlen stoffliche Eigenschwingungen des Mediums auslösen und umgekehrt stoffliche Eigenschwingungen des Mediums die Emission von elektromagnetischen Transversalstrahlen und elektrischen Longitudinalstrahlen bewirken (siehe diese Sitzungsber., Bd. CXVII, p. 426 und 454).

Die chemischen Eigenschwingungen ( $\rho_{ij}$ ,  $\rho_{ji}$ ) (Unterschwingungen), welche wir in Kapitel XXIX berechnet haben, sind zwar in formal gleicher Weise direkt an die elektromagnetischen Vorgänge gekoppelt, aber der quantitative Unterschied ist so groß, daß dieser Einfluß kaum merklich ist. Einerseits ist die Wirkung elektrischer Inhomogenitäten auf den Dissoziationszustand (Elektrolyse, siehe das folgende Kapitel) eine viel zu träge, andererseits ist die Schwingungszahl der chemischen Unterschwingungen so viel kleiner als die des Lichtes (siehe p. 464), so daß keine andere Wirkung der chemischen Unterschwingungen auf die Strahlung merklich ist als ihre exzitierende Wirkung auf die stofflichen Eigenschwingungen.

Die stofflichen Eigenschwingungen der freien Komponenten der Mischung  $(\bar{\epsilon}_i, \bar{\mu}_i)$ ,  $(\bar{\gamma}_i, \bar{\xi}_i)$ , ebenso wie die entsprechenden kohärenten stofflichen Schwingungen der elektrischen Strahlen, werden zufolge der mit den Konstanten  $\zeta_i, \zeta'_i, \gamma_i, \gamma'_i$  behafteten Dämpfungsglieder der stofflichen Gleichungen gedämpft, beziehungsweise absorbiert. Bei fortwährender Durchstrahlung des Mediums tritt zufolge dieser Absorption eine

fortschreitende Erwärmung desselben ein, denn die zu diesen Dämpfungsgliedern komplementären quadratischen Verwandlungsglieder  $\zeta_i \bar{\epsilon}_i : \bar{\epsilon}_i + \zeta_i' \bar{\mu}_i : \bar{\mu}_i + \dots$  etc., welche in der Wärmeleichung stehen, bewirken eine der Zeit proportionale, stets positive Wärmeproduktion.

Die stofflichen Eigenschwingungen einer chemischen Verbindung ( $\bar{\epsilon}_{ij} \bar{\mu}_{ij}$ ), beziehungsweise ( $\bar{\gamma}_{ij} \bar{\xi}_{ij}$ ) bewirken aber keine direkte Wärmeproduktion. Die stofflichen Gleichungen (IV  $ij$ ) und (V  $ij$ ) der Verbindung sind durch ihre Dämpfungsglieder  $\zeta_{ij} \bar{\epsilon}_{ij}$ ,  $\zeta_{ij}' \bar{\mu}_{ij}$  etc. an die chemischen Gleichungen (VI  $ij$ ) gekoppelt, in welchen sich die komplementären quadratischen Verwandlungsglieder

$$\zeta_{ij} \bar{\epsilon}_{ij} : \bar{\epsilon}_{ij} + \zeta_{ij}' \bar{\mu}_{ij} : \bar{\mu}_{ij} + \dots$$

finden.

Die Dämpfung der stofflichen Eigenschwingungen ( $\bar{\epsilon}_{ij} \bar{\mu}_{ij}$ ) der Verbindung sowie die Absorption der elektrischen Strahlen in einer solchen (leicht dissoziierbaren) Verbindung findet ihr Äquivalent in dem fortwährenden Ansteigen der chemischen Energie. Die Fluxion dieser Energie

$$\varphi_{ij} \frac{\delta \rho_{ij}}{\delta t} + \varphi_{ji} \frac{\delta \rho_{ji}}{\delta t}$$

ist wesentlich positiv, weil sie den wesentlich positiven quadratischen Verwandlungsgliedern gleich ist. Es findet also eine fortschreitende Dissoziation der Verbindung statt, wenn diese exotherm ist, d. h. wenn  $(\varphi_i - \varphi_{ij})$  und  $(\varphi_j - \varphi_{ji})$  positiv sind. Auch der umgekehrte Fall, daß elektrische Strahlung auf Kosten der chemischen Energie des Mediums ausgesendet wird (tierische Leuchtsubstanzen, radioaktive Substanzen), ist ausnahmsweise möglich, wenn die Dämpfungskonstanten  $\zeta_{ij} \zeta_{ij}'$  des Mediums negativ sind (vgl. das über die analoge Temperaturemission, I. c., p. 427 und 468, Gesagte).

Diese photochemische Wirkung der Strahlung folgt aus der Grundgleichung (VI  $ij$ ), die mit hinreichender Ausführlichkeit sich in der Form schreiben läßt:

$$\varphi_{ij} \frac{\delta \rho_{ij}}{\delta t} - \zeta \bar{\epsilon}_{ij} : \bar{\epsilon}_{ij} - \zeta' \bar{\mu}_{ij} : \bar{\mu}_{ij} - K_{ij} \rho_i \rho_j + C_{ij} \rho_{ij} + S_{ji} \rho_{ji} = 0. \quad (153)$$

Für den stationären Fall

$$\frac{\delta \rho_{ij}}{\delta t} = 0$$

ergibt sich hieraus, daß bei stationärer Durchstrahlung des Mediums das Reaktionsgleichgewicht stationär verschoben wird, so daß während der Durchstrahlung ein höherer Dissoziationsgrad als der normale, durch (149) bestimmte, vorhanden ist.

### XXXV. Elektrolyse und Hittorf'sche Überführung.

In Kapitel VIII wurde aus den Gleichungen (VI*i*) die exakte Erhaltung der Masse jeder der chemischen Komponenten *i* des Mediums in dem ganzen stofflich geschlossenen Raume nachgewiesen. Jedoch ist für die einzelnen Teile des Mediums keineswegs die Kontinuitätsgleichung erfüllt, vielmehr lautet die skalare Form der Grundgleichung (VI*i*):

$$\frac{\delta P_i}{\delta t} + \sum_j \operatorname{div} u_{ij} \rho_{ij} \mathbf{e} = \sum_j \nabla \times \beta'_{ij} \xi_{ij}. \quad (154)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung können wir hier der Kleinheit der Konstanten  $\beta'$  wegen unbeachtet lassen, wir werden sie erst im folgenden Kapitel berücksichtigen.

Elektrolyten sind Stoffe, deren Materialkonstanten  $u_{ij}$  merklich von Null verschieden sind. Im ungleichförmigen elektrischen Felde treten nach (154) Fluxionen der Dichte  $P_i$  der Komponente *i* auf, deren Wirkung wir uns anschaulich machen können, wenn wir die Gleichung (154) in folgende Gleichungen zerlegen:

$$\frac{\delta \rho_i}{\delta t} = 0, \quad (155)$$

$$\frac{\delta \rho_{ij}}{\delta t} + \operatorname{div} \rho_{ij} u_{ij} \mathbf{e} = 0, \quad (j = 1 \dots k). \quad (156)$$

Die Gleichungen (155) und (156) folgen nicht aus meiner Theorie, sondern stellen eine willkürliche Spezialisierung der allein gültigen Gleichung (154) dar. Die zu berechnenden Änderungen der Dichte  $P_i$  finden aber genau so statt, als würden

die Gleichungen (155) und (156) gelten, da die Summe dieser Gleichungen die Grundgleichung (154) ergibt.

Die Gleichung (155) sagt aus, daß die unzersetzbaren freien Anteile  $\rho_i$  der Komponente  $i$  die Kontinuitätsgleichung erfüllen und keinerlei Wirkung von Seite des elektrischen Feldes erfahren.

Die Gleichungen (156) nehmen für ein unbewegtes Medium (für  $\mathbf{v} = 0$ ) die Form an:

$$\frac{\partial \rho_{ij}}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_{ij} u_{ij} \mathbf{e} = 0. \quad (157)$$

Diese Gleichung hat genau die Form der Kontinuitätsgleichung, jedoch steht in derselben statt der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  der Vektor  $u_{ij} \mathbf{e}$ , sie sagt also aus, daß der an die Komponente  $j$  gebundene Anteil der Komponente  $i$  mit der Geschwindigkeit  $u_{ij} \mathbf{e}$  in der Richtung des elektrischen Vektors  $\mathbf{e}$  wandert. Die allgemeinere Gleichung (156) sagt dasselbe aus, nur daß nach derselben im bewegten Medium zu der elektrolitischen Wanderung noch die Wanderung zufolge der Geschwindigkeitsverteilung  $\mathbf{v}$  hinzukommt.

Hiermit ist die Elektrolyse und die Hittorf'sche Überführung der Ionen vollständig beschrieben und auch erklärt, denn sie ist darauf zurückgeführt, daß die Dichtegleichungen (VI) dieselbe Form haben als alle stofflichen Gleichungen. Die elektrolitischen Wirkungen sind genau analog zu den Wirkungen der Inhomogenität des elektrischen Feldes  $a \nabla, \epsilon_0 \mathbf{e}$ ,  $b \nabla, \epsilon_0 \mathbf{e}$ , welche durch die stofflichen Gleichungen (IV) und (V) ausgesprochen werden.

Die Gleichungen (155) oder (156) folgen nur in jenen Fällen tatsächlich aus meinem Gleichungssystem, als nur eine (beliebige) von ihnen gilt, d. h. wenn die Komponente  $i$  in nur einem Zustande in der Mischung vorkommt. Statt ihrer gelten andere, weniger einfache Gleichungen, welche aus (VI $i$ ) und aus den Gleichungen (VI $ij$ ) leicht abzuleiten sind, welche uns aber nicht interessieren, weil die Gleichung (154) oder, was dasselbe ist, weil die Summe der Gleichungen (155) und (156) bereits alles aussagt, was beobachtbar ist.

In der Tat können wir nichts beobachten als die elektrolytischen Wanderungen der gesamten Komponenten  $P_i$ , jedoch können wir nicht durch Beobachtung konstatieren, ob die einzelnen Anteile  $\rho_i, \rho_{ij} \dots$  überhaupt Konzentrationsänderungen zeigen, welche sich durch einfache Wanderung erklären lassen und wenn, welches die Wanderungsgeschwindigkeiten dieser einzelnen Anteile sind, außer die Komponente  $i$  besteht aus einem einzigen Stoffe. Denn die elektrolytischen Dichteänderungen sind sehr langsam, es besteht deshalb in der ganzen Lösung und auch in der Nähe der Elektroden stets das Reaktionsgleichgewicht, dieses hängt aber nur von den gesamten Dichten  $P_i, P_j \dots$  der Komponenten ab und es kann daher nicht erkannt werden, ob die einzelnen Anteile  $\rho_i, \rho_{ij} \dots$  der Komponente  $i$  elektrolytisch zugewandert oder an Ort und Stelle durch die zum Gleichgewicht führende Reaktion entstanden sind.

Auch das Freiwerden (die Ausscheidung) der Ionen an den Elektroden ist eine Folge der Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes. Wenn eine Komponente  $i$  vorwiegend nach der einen Elektrode wandert, so tritt sie dort im Überschusse über die anderen Komponenten  $j \dots$  auf. Es folgt dann aus dem Gesetze des Reaktionsgleichgewichtes, daß diese Komponente größtenteils und in immer zunehmendem Maße sich im freien Zustand in der Mischung in der Nähe der Elektrode vorfindet, beziehungsweise ausgeschieden werden muß.

Es bleiben sonach nur noch die Gesetze von Hittorf und Kohlrausch über die speziellen Werte der Materialkonstanten  $u_{ij}$ , d. i. der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, zu berücksichtigen:

1. Die Wanderungsgeschwindigkeiten  $u_{ij}$  und  $u_{ji}$  haben stets entgegengesetztes Vorzeichen, dies charakterisiert die beiden Bestandteile der elektrolysierbaren Verbindung als elektropositiv, beziehungsweise elektronegativ und bewirkt, daß dieselben als Kation, beziehungsweise Anion ausgeschieden werden.

Diese Tatsache erklärt sich als ein Teil des allgemeineren Gesetzes, daß gewisse Materialkonstanten der chemischen Gleichungen jener Stoffe, welche sich überhaupt miteinander

verbinden können, entgegengesetztes Vorzeichen haben müssen, wie weiter oben Kapitel XXX, p. 467, zur Evidenz nachgewiesen wurde.

2. Die Wanderungsgeschwindigkeit  $u_{ij}$  ist dem Ion  $i$  eigentümlich, von dem zweiten Bestandteile  $j$  der elektrolysierbaren Verbindung aber unabhängig. Es kann also, wenn  $u_i$  und  $v_j$  positive Werte bedeuten, gesetzt werden:

$$\begin{aligned} u_{ij} &= u_{i\alpha} = \dots = +R_i u_i, \\ u_{ji} &= u_{j\alpha} = \dots = -R_j v_j. \end{aligned} \quad (158)$$

Diese Tatsache erklärt sich als ein Teil des allgemeineren Gesetzes, daß die oben erwähnten Materialkonstanten der chemischen Gleichungen (VI  $ij$ ) nur von dem einen Bestandteil  $i$  der Verbindung abhängen, von dem zweiten Bestandteile  $j$  aber unabhängig sind. Daß die Wanderungsgeschwindigkeit  $u_{ij}$  des Elementes  $i$  nur von diesem abhängt, entspricht der Tatsache, daß das Atomgewicht  $R_i^{-1}$  dieses Elementes in der Verbindung  $ij$  nur von ihm selbst, nicht aber von dem mit ihm verbundenen Elemente  $j$  abhängt, wie aus Gleichung (146) hervorgeht.

3. Die Leitfähigkeit  $\gamma_0$  der gelösten elektrolytischen Verbindung  $ij$  bestimmt sich nach dem Kohlrausch'schen Gesetze, welches für hohe Verdünnungen die Form hat:

$$\gamma_0 = \text{const.} \left( \frac{u_{ij}}{S_{ij} + \zeta_{ij}} + \frac{u_{ji}}{S_{ji} + \zeta_{ji}} \right),$$

woraus nach (158), (145) und (146) folgt:

$$\nu \gamma_0 = R_i \rho_i (u_i + v_j), \quad (159)$$

worin  $R_i$  die Gaskonstante der Komponente  $i$  und  $\nu$  eine universelle Konstante, und zwar wie sich weiter unten ergeben wird, das elektrochemische Äquivalent ist. Diese Gleichung stellt eine weitere einfache Abhängigkeit einer Materialkonstanten von der Dichte dar, durch welche erst die Analogie der elektrischen Glieder  $\varphi_i \cdot \nabla; u_{ij} \rho_{ij} \mathbf{e}$  der chemischen Gleichungen (VI) mit dem entsprechenden Gliede  $\vartheta \cdot \nabla; f \gamma_0 \mathbf{e}$  der Wärme Gleichung (III) eine vollständige wird.

Nach Gleichung (155) und (156) zeigt eine ganz im freien Zustande befindliche Komponente keine elektrolytische Wande-

rung, sondern können nur binäre Verbindungen elektrolysiert werden, wie dies dem Augenschein entspricht.

Trotz dieser Rückkehr zu den alten natürlichen Vorstellungen betrachte ich die hier mitgeteilte Theorie der Elektrolyse nur als die exakte mathematische Formulierung des wesentlichen Inhaltes der Hittorf-Arrhenius'schen Theorie.

Die Annahme von Arrhenius, daß der Elektrolyt in verdünnter Lösung vollkommen dissoziiert ist, ist unnatürlich, aber auch für die Arrhenius'sche Theorie recht unwesentlich. Der wesentliche Fortschritt, welchen diese Theorie bewirkte, beruht darauf, daß Arrhenius erkannte, daß der Elektrolyt in konzentrierteren Lösungen in zwei verschiedenen allotropen Modifikationen vorhanden ist, von welchen in verdünnten Lösungen jene vorwiegt, deren osmotischer Druck doppelt so groß ist, als man erwartet hatte und welche allein leitungs-fähig und elektrolysierbar ist.

### XXXVI. Theorie der Diffusion.

Bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes nimmt die Gleichung (154) die Form an:

$$\frac{\delta P_i}{\delta t} = \sum_j \nabla \times \beta'_{ij} \bar{\xi}_{ij}. \quad (160)$$

Nach der vorletzten Zeile der Tabelle (63) ist  $\bar{\xi}_{ij}$  von der Inhomogenität der Verteilung der chemischen Variablen  $\psi_{ij}$  abhängig, und zwar ist

$$\bar{\xi}_{ij} = \frac{\alpha}{z} \nabla \times \psi_{ij}. \quad (161)$$

Nach der auf p. 438 [vor Gleichung (93)] mitgeteilten Rechenregel ist

$$\nabla \times (\nabla \times \psi) = \text{div } \nabla (\psi - \psi_s I).$$

Betrachten wir ein isotropes Medium, für welches

$$\psi = \rho I, \quad \psi - \psi_s I = -2\rho I,$$

so ergibt sich aus (160)

$$\frac{\delta P_i}{\delta t} = \sum_j \text{div } \beta''_{ij} \nabla \rho_{ij}, \quad (162)$$



worin

$$\beta''_{ij} = -\frac{2\alpha}{z} \beta'_{ij}.$$

Diese Gleichung stellt das Diffusionsgesetz richtig und sehr allgemein dar. Auch das Zusammenwirken der Diffusion mit der allmählichen Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes in Medien, welche sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeit haben, läßt sich hiernach leicht berechnen.

Man kann die Gleichung (162) nach Art von (155) und (156) (willkürlich) zerlegen und hiernach  $\beta''_{ij}$  den Diffusionskoeffizienten jenes Anteiles  $\rho_{ij}$  der Komponente  $i$  nennen, welcher an den Anteil  $\rho_{ji}$  der Komponente  $j$  gebunden ist. Hiernach hat ein in nur einer Form  $\rho_i$  vorhandener (also nicht dimerisierbarer) Stoff auch keine Diffusionsfähigkeit.

Aus den Nernst'schen Untersuchungen geht eine nahe Beziehung zwischen den Diffusionskonstanten und den Wanderungsgeschwindigkeiten  $u_{ij}$  hervor, was nicht unverständlich ist, da dies Konstante derselben Gleichungen sind. Es gilt mit Annäherung für Elektrolyten:

$$\beta''_{ij} = \nu R_i \epsilon_0 u_{ij}, \quad \beta''_{ji} = -\nu R_j \epsilon_0 u_{ji}. \quad (163)$$

### XXXVII. Elektromotorische Wirkung der Kreuzgefälle.

Die Beziehung (161), welche nach (76) die Oberflächenspannung erklärt und nach dem vorigen Kapitel die Ursache der Diffusion angibt, erklärt auch die elektromotorische Wirkung chemischer Inhomogenitäten.

Nach der magnetischen Grundgleichung (IIb) und Gleichung (27) ist im Ruhefalle

$$\mu_0 \cdot \nabla \cdot \zeta' \equiv \mu_0 \cdot \nabla \cdot l' \xi = -c_0 \operatorname{rot} \epsilon. \quad (164)$$

Da nun nach (161)

$$l' \xi = k \nabla \times \psi,$$

worin

$$k = \frac{\alpha}{z} l',$$

und da

$$\nabla \cdot \nabla \times \psi \equiv 0,$$

so ist

$$\nabla \cdot l' \xi = \nabla k \cdot \nabla \times \phi = \nabla k \cdot I \times \nabla \rho$$

und somit

$$\nabla \cdot l' \xi = \nabla k \times \nabla \rho. \quad (165)$$

Nach (164) und (165) folgt endlich

$$c_0 \operatorname{rot} \epsilon = -\mu_0 \nabla k \times \nabla \rho. \quad (166)$$

Das rotorische Produkt der Gradienten zweier Materialkonstanten nenne ich ein Kreuzgefälle. Das Gesetz (166), welches sich nun als Deduktion aus dem geschlossenen Gleichungssystem ergibt, habe ich als vermutliches Differentialgesetz der elektromotorischen Wirkungen schon in einer früheren Abhandlung<sup>1</sup> hingestellt.

Nach (166) erzeugen Kreuzgefälle, wie sie in der Umgebung der geschlossenen Linie auftreten müssen, in welchem drei verschiedene Körper aneinanderstoßen, einen in diesem Ringe verlaufenden elektrischen Wirbel.

Um hieraus die elektromotorische Kraft (elektrische Wirbelstärke) dieses Wirbels zu berechnen, verwenden wir den folgenden Integralsatz (167), welchen wir nun ableiten wollen.

Zunächst ist

$$-\nabla k \times \nabla \rho = \operatorname{rot} \rho \nabla k.$$

Bezeichne  $f$  eine durch den Umfang  $u$  begrenzte Fläche, so ist also nach dem Stokes'schen Satze

$$\int_f d\mathbf{f} \cdot \nabla k \times \nabla \rho = - \int_u d\mathbf{u} \cdot \rho \nabla k.$$

Das rechtsstehende Integral können wir besonders leicht auswerten, wenn der Umfang  $u$  ein Viereck ist, dessen Seiten beliebig räumlich gekrümmt sein können, aber in den vier Niveauflächen

$$\begin{aligned} k &= k_1, & \rho &= \rho_1, \\ k &= k_2, & \rho &= \rho_2 \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Jaumann, Zur Theorie der Lösungen; Ann. der Phys. (1900), Bd. 3, p. 590.

liegen. Auf zwei dieser Seiten ist nämlich  $\nabla k = 0$ , auf den anderen Seiten ist  $\rho$  konstant, so daß wir sogleich erkennen, daß

$$\int_{\mathfrak{f}} d\mathfrak{f} \cdot \nabla k \times \nabla \rho = (k_1 - k_2)(\rho_1 - \rho_2). \quad (167)$$

Wenn z. B. ein Leiter erster Ordnung, ein Leiter zweiter Ordnung und ein Isolator zusammenstoßen, so bedeute  $\rho_1$  den Wert von  $\rho$  in dem Leiter erster Ordnung,  $\rho_2$  den Wert von  $\rho$  in dem Leiter zweiter Ordnung,  $k_1$  den Wert von  $k$  im Innern der Leiter,  $k_2$  den Wert von  $k$  an der Oberfläche der Leiter (im Isolator), so ergibt sich aus (166) die gesamte kontaktelektromotorische Kraft

$$c_0 \int_{\mathfrak{u}} d\mathfrak{u} \cdot \mathfrak{e} = -\mu_0 (k_1 - k_2)(\rho_1 - \rho_2). \quad (168)$$

Daß man auch die elektromotorische Wirkung der Konzentrationsgefälle hierauf zurückführen könnte, habe ich in der zitierten Abhandlung ausführlich gezeigt. Indes ergibt sich nun aus dem geschlossenen Gleichungssystem eine zweite Ursache kontaktelektromotorischer Wirkungen, und zwar eine direkte elektromotorische Wirkung der Dichtengefälle, wie sie die Helmholtz-Nernst'sche Theorie voraussetzt, wodurch die Anpassung an diese Theorie noch leichter gelingt, wie sogleich gezeigt werden soll.

### XXXVIII. Elektromotorische Wirkung der Konzentrationsgefälle.

Nach der elektrischen Grundgleichung (IIa) und nach Gleichung (27) ist im stationären Falle

$$\gamma_0 \mathfrak{e} + \varepsilon_0 \cdot \nabla \cdot \zeta = \gamma_0 \mathfrak{e} - \varepsilon_0 \cdot \sum_x u_x \nabla \rho_x = c_0 \text{rot } \mathfrak{m}. \quad (169)$$

Im stromlosen Zustand ist also in einer elektrolytischen Lösung, deren Konzentration ungleichförmig ist, stets ein elektrisches Feld vorhanden, welches nach (169), (158) und (159) folgende dem Konzentrationsgefälle proportionale Stärke hat:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0}{\gamma_0} (u_{ij} \nabla \rho_{ij} + u_{ji} \nabla \rho_{ji}) = v \epsilon_0 \frac{u_i - v_j}{u_i + v_j} \frac{\nabla \rho_{ij}}{\rho_{ij}}. \quad (170)$$

Abgesehen von dem Faktor  $\epsilon_0$  hat dieses Gesetz genau die Form des Nernst'schen Gesetzes, insbesondere ist die Abhängigkeit von der Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen und von dem Logarithmus der Konzentration ganz dieselbe.

Es möge hier darauf aufmerksam gemacht werden, daß auch die Grundhypothese der Arrhenius-Nernst'schen Theorie, daß eine Abweichung von dem stöchiometrischen Gleichgewicht (Überschuß einer Ionenart) eine elektrische Ladung der betreffenden Stelle des Elektrolyten bewirkt und umgekehrt, bis zu einem gewissen Grade durch mein Gleichungssystem bestätigt wird, und zwar genau für folgenden extremen Fall.

Wenn der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten ein ungemäßen hoher ist, d. h. wenn die Konstante  $K_{ij}$  der Grundgleichungen (VI $_{ij}$ ) und (VI $_{ji}$ ) nahezu gleich Null ist [vgl. (149)], dann muß auch die Determinante der Koeffizienten  $S_{ij} S_{ji}$ ,  $\zeta_{ij} \zeta_{ji}$  verschwinden, sonst wäre ein Ruhezustand unmöglich. Es folgt sonach für den Ruhezustand eines Elektrolyten aus (VI $_{ij}$ ):

$$\zeta_{ij} \rho_{ij}^* + S_{ji} \rho_{ji}^* - \varphi_i \operatorname{div} u_{ij} \rho_{ij} \epsilon = 0. \quad (171)$$

Das stöchiometrische Gleichgewicht im homogenen, ungeladenen Elektrolyten wird bestimmt durch

$$\zeta_{ij} \rho_{ij}^* + S_{ji} \rho_{ji}^* = 0.$$

Gleichung (171) spricht also aus, daß Ladungen im Innern der elektrolytischen Lösung mit Störungen des stöchiometrischen Gleichgewichtes zusammenhängen. In normalen Elektrolyten wird aber durch Ladungen nicht bloß das stöchiometrische, sondern auch das Reaktionsgleichgewicht (der Dissoziationsgrad) verändert.

Ferner möge daran erinnert werden, daß magnetische Ladungen nach (VI $_{ij}$ ) die gleichen Wirkungen auf das stöchiometrische und Reaktionsgleichgewicht hätten, ja wegen der Größe der betreffenden Materialkonstanten noch weit stärkere Wirkungen, welche nur deshalb nicht zur Beobachtung

gelangen, weil magnetische Ladungen statisch nicht bestehen können (vgl. Kapitel XIX).

### XXXIX. Elektrolytische Diffusion.

Kehren wir schließlich zu der Gleichung (154) zurück, welche die gesamten Wanderungen der chemischen Komponenten einer elektrolytischen Lösung bestimmt:

$$\frac{\delta P_i}{\delta t} + \operatorname{div}(u_{ij} \rho_{ij} + u_{ji} \rho_{ji}) \mathbf{e} = \operatorname{div}(\beta''_{ij} \nabla \rho_{ij} + \beta''_{ji} \nabla \rho_{ji}). \quad (172)$$

Nach (158) ist

$$u_{ij} \rho_{ij} + u_{ji} \rho_{ji} = R_i \rho_{ij} (u_i - v_j),$$

also nach (170), beziehungsweise (169):

$$(u_{ij} \rho_{ij} + u_{ji} \rho_{ji}) \mathbf{e} = \nu R_i \epsilon_0 \frac{(u_i - v_j)^2}{u_i + v_j} \nabla \rho_{ij} + \nu c_0 \frac{u_i - v_j}{u_i + v_j} \operatorname{rot} \mathbf{m}.$$

Ferner ist nach (163):

$$\beta''_{ij} \nabla \rho_{ij} + \beta''_{ji} \nabla \rho_{ji} = \nu R_i \epsilon_0 (u_i + v_j) \nabla \rho_{ij}.$$

Die Grundgleichung (172) nimmt also die Gestalt an:

$$\begin{aligned} \frac{\delta P_i}{\delta t} + \nu R_i \operatorname{div} \epsilon_0 \frac{(u_i - v_j)^2}{u_i + v_j} + \nu c_0 \frac{u_i - v_j}{u_i + v_j} \operatorname{rot} \mathbf{m} = \\ = \nu R_i \operatorname{div} \epsilon_0 (u_i + v_j) \nabla \rho_{ij} \end{aligned}$$

oder nach einer einfachen Umformung

$$\frac{\delta P_i}{\delta t} + \nu c_0 \frac{u_i - v_j}{u_i + v_j} \operatorname{rot} \mathbf{m} = 4 \nu R_i \operatorname{div} \epsilon_0 \frac{u_i v_j}{u_i + v_j} \nabla \rho_{ij}. \quad (173)$$

Die linke Seite dieser Gleichung stellt die Hittorf'sche Überführung der Ionen (Elektrolyse und Konzentrationsänderung in den Elektrodenräumen) zufolge des elektrischen Stromes  $c_0 \operatorname{rot} \mathbf{m}$  dar, die rechte Seite stellt das Diffusionsgesetz dar. Die Diffusionskonstante hat hiernach, abgesehen von dem Faktor  $\epsilon_0$ , genau den aus der Nernst'schen Theorie folgenden Wert, überhaupt bilden die letzten zwei Kapitel nichts anderes als die exakte Formulierung des wesentlichen Inhaltes der Nernst'schen Theorie.

## Sechster Teil.

## XL. Wärmeleitung in elektrisch nichtleitenden Medien.

Wir gehen nun zur Berechnung der durch die Grundgleichung (III) beschriebenen Wärmevorgänge über, und zwar betrachten wir zunächst den Zusammenhang des Temperaturfeldes mit dem dielektrischen Felde. Sehen wir von allen übrigen Ursachen, welche Wärmeproduktion bewirken oder das dielektrische Feld beeinflussen, vorläufig ab, so nehmen die Grundgleichungen (III), (IV a) und (IV b) die einfache Form an:

$$C \cdot \frac{d\vartheta}{dt} - \sum_i (\zeta_i \bar{\epsilon}_i \cdot \bar{\epsilon}_i + \zeta'_i \bar{\mu}_i \cdot \bar{\mu}_i) = \vartheta \cdot \nabla \times \sum_x (h_x \bar{\epsilon}_x + h'_x \bar{\mu}_x), \quad (174)$$

$$\zeta_x \bar{\epsilon}_x + s_x \bar{\mu}_x = -h_x \nabla \times \vartheta, \quad (175)$$

$$\zeta'_x \bar{\mu}_x - s_x \bar{\epsilon}_x = -h'_x \nabla \times \vartheta. \quad (176)$$

Hierin ist  $\vartheta$  die thermische Dyade, deren Skalar die absolute Temperatur  $T$  ist. Die dyadische räumliche Derivation auf der rechten Seite der Wärmegleichung bewirkt, daß  $\vartheta$  im allgemeinen nicht isotrop ist, jedoch ist diese Anisotropie so gering, daß sie aus den vorliegenden, noch sehr ungenauen Wärmemessungen nicht erkannt werden könnte. Während die Unterscheidung zwischen der elastischen Dyade  $\Psi$  und deren Skalar  $P$  (der Dichte) für meine Theorie sehr wichtig ist, hat die Unterscheidung zwischen der thermischen Dyade  $\vartheta$  und deren Skalar  $T$  (der Temperatur) keinerlei aktuellen Wert. Wenn im folgenden dieser Unterschied dennoch aufrecht erhalten wird, so hat dies folgende Gründe:

1. Die Variable  $\vartheta$  dürfte ohne Zweifel tatsächlich dyadisch sein, wenn unsere Beobachtungsmittel auch nicht fein genug sind, dies direkt konstatieren zu können, denn ihre Veränderungen werden durch die Gleichung (III) bestimmt, welche den übrigen dyadischen Gleichungen des Systems analog ist. Zwar würde es hinreichen, nur den skalaren Teil der Gleichung (III) gelten zu lassen, wonach man dann die skalare Temperatur  $T$  durch eine Grundgleichung bestimmt hätte, aber diese skalare Gleichung hat eine komplizierte und nur dadurch verständliche

Form, daß sie eben der skalare Teil einer einfachen dyadischen Gleichung ist.

2. Es ist keine nennenswerte Vereinfachung der Rechnung dadurch zu erzielen, daß man die thermische Dyade als Skalar behandelt, da in den thermodynamischen Beziehungen ohnehin die elastische Dyade  $\Psi$  statt der Dichte  $P$  auftritt.

Nach (17) ist

$$C = \frac{\partial U}{\partial \vartheta},$$

worin  $U$  die innere Energie pro Volumseinheit ist.  $C$  hat also die Bedeutung der spezifischen Wärme pro Volumseinheit bei konstanter Deformation. Multiplizieren wir (175) mit  $\bar{\varepsilon}_x \cdot$  und (176) mit  $\bar{\mu}_x \cdot$  und addieren, so ergibt sich:

$$f_x \bar{\varepsilon}_x \cdot \bar{\varepsilon}_x + f'_x \bar{\mu}_x \cdot \bar{\mu}_x = -(h_x \bar{\varepsilon}_x + h'_x \bar{\mu}_x) \cdot \nabla \times \vartheta.$$

Setzt man dies in (174) ein, wobei wir die Indizen  $i$  und  $x$  als gleichbedeutend ansehen können, da chemische Reaktionen ausgeschlossen wurden, so ergibt sich

$$C \cdot \frac{d\vartheta}{dt} = \sum_x (-(h_x \bar{\varepsilon}_x + h'_x \bar{\mu}_x) \cdot \nabla \times \vartheta + \vartheta \cdot \nabla \times (h_x \bar{\varepsilon}_x + h'_x \bar{\mu}_x)).$$

Nehmen wir hiervon den Skalar, so erhalten wir

$$C \frac{dT}{dt} = -\operatorname{div} \vartheta \sum_x (h_x \bar{\varepsilon}_x + h'_x \bar{\mu}_x), \quad (177)$$

wobei die auf p. 405 angegebene Rechenregel benützt wurde.

Aus (175) und (176), oder aus der sechsten Zeile der Tabelle (63) ergibt sich:

$$h_x \bar{\varepsilon}_x + h'_x \bar{\mu}_x = -\lambda_x \nabla \times \vartheta,$$

worin

$$\lambda_x = \frac{f'_x h_x^2 + f_x h_x'^2}{s_x^2 + f_x f'_x}. \quad (178)$$

Die Gleichung (177) nimmt hierdurch die Gestalt an:

$$C \frac{dT}{dt} = \operatorname{div} \lambda \vartheta \sum_x \nabla \times \vartheta = \frac{1}{2} \operatorname{div} \lambda \nabla \times (\vartheta \sum_x \vartheta), \quad (179)$$

worin

$$\lambda = \sum_x \lambda_x.$$

Hierbei haben wir die Rechenregel angewendet:

$$\vartheta \times (\nabla \times \vartheta) = \frac{1}{2} \nabla \cdot (\vartheta \times \vartheta). \quad (180)$$

Da nun  $\vartheta$  eine nahezu isotrope Dyade ist, so ist

$$\vartheta \times \vartheta = T^2 I \times I = 2 T^2 I,$$

also

$$\nabla \cdot (\vartheta \times \vartheta) = 4 T \nabla T$$

und man erhält schließlich

$$C \frac{dT}{dt} = 2 \operatorname{div} \lambda T \nabla T. \quad (181)$$

Dies ist die Fourier'sche Wärmeleitungsgleichung. Hiernach soll der Wärmeleitungskoeffizient  $2 \lambda T$ , falls  $\lambda$  nur wenig von der Temperatur abhängt, der absoluten Temperatur  $T$  proportional sein. Es trifft dies für Gase tatsächlich mit Annäherung zu, da der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase zwischen 0·002 und 0·0045 liegt, während er 0·0034 sein müßte, wenn genaue Proportionalität mit der absoluten Temperatur vorhanden wäre.

Das gleiche gilt auch für die Temperaturabhängigkeit des Zähigkeitsmoduls der Gase, welcher der Wärmeleitungsfähigkeit derselben proportional ist. Auch diese Beziehung, welche auf Grund der dynamischen Gastheorie aufgefunden wurde, folgt sehr einfach aus meinem Gleichungssystem. Sowohl die Zähigkeit als die Wärmeleitung kommen wesentlich durch die Mitwirkung des dielektrischen Feldes zustande, deshalb sind die Werte (66) des Zähigkeitsmoduls und (178) der Wärmeleitungsfähigkeit ganz analog aus den Materialkonstanten der dielektrischen Gleichungen zusammengesetzt, so daß die Proportionalität der Wärmeleitungsfähigkeit und des Zähigkeitsmoduls durch die einfache Proportionalbeziehung

$$\frac{h}{h'} = \frac{m_0}{m'_0}$$

der analogen Konstanten dieser Gleichungen erklärt wird.



Die weit größere Wärmeleitfähigkeit der Metalle hat gänzlich andere Ursachen und soll erst weiter unten Kapitel XLIII berechnet werden.

### XXI. Etingshausen-Nernst'scher Effekt.

Als wir in Kapitel XXVII den Halleffekt berechneten, haben wir auf die Abhängigkeit der dielektrischen Variablen von der Inhomogenität des Temperaturfeldes noch keine Rücksicht genommen, was wir jetzt nachholen.

Nach der sechsten Zeile der Tabelle (63) und nach (34) ist

$$\gamma'' = p''\bar{\epsilon} + q''\bar{\mu} = k\nabla \times \mathfrak{D} = k(I \times \nabla T),$$

worin

$$(s^2 + \zeta\zeta')k = p''(sh' - \zeta'h) - q''(sh + \zeta'h').$$

Die elektrische Grundgleichung (IIa) nimmt, wenn wir nur diesen Effekt berücksichtigen, die Form an:

$$\gamma_0 \cdot \mathbf{e} + \gamma'' \cdot \mathbf{m} = \gamma_0 \cdot \mathbf{e} + k \nabla T \times \mathbf{m} = c_0 \text{ rot } \mathbf{m}. \quad (182)$$

Wenn sonach in einem Medium, dessen Materialkonstanten  $p''$  und  $q''$  hinreichend großen Wert haben, welches also auch den Halleffekt deutlich zeigt, ein magnetisches Feld  $\mathbf{m}$  und ein hierzu senkrechtes Temperaturgefälle  $\nabla T$  vorhanden ist, so stellt sich in der Binormale  $\nabla T \times \mathbf{m}$  eine elektromotorische Kraft von der Größe

$$\mathbf{e} = - \frac{k}{\gamma_0} \nabla T \times \mathbf{m}$$

ein, welche die Ursache des von Etingshausen und Nernst beobachteten Transversalstromes ist.

### XXII. Thermoelektromotorische Wirkungen.

Wesentlich neu und von ganz besonderer Einfachheit ist die Theorie der Wärmeerscheinungen in elektrisch leitenden Medien, welche sich aus meinem Gleichungssystem ergibt. Diese sämtlichen Erscheinungen, und zwar:

1. die thermoelektromotorischen Wirkungen,
2. den Peltiereffekt und Thomsonscheffekt,
3. die Joule'sche Stromwärme und
4. die Wärmeleitung in Metallen

werden durch folgende einfache Formen der elektrischen Grundgleichung (IIa) und der Wärmegleichung (III) dargestellt:

$$\gamma_0 \mathbf{e} + f \gamma_0 \nabla T \stackrel{=} {=} c_0 \operatorname{rot} \mathbf{m}, \quad (183)$$

$$C \frac{dT}{dt} + T \operatorname{div} f \gamma_0 \mathbf{e} - \gamma_0 \mathbf{e}^2 = 0, \quad (184)$$

worin

$$f = a + \alpha T. \quad (185)$$

Hierin ist  $a$  eine große und  $\alpha$  eine sehr kleine, von der Temperatur nahezu unabhängige Konstante, so daß (185) nur aussagt, daß sich die Materialkonstante  $f$  linear und verhältnismäßig sehr wenig mit der Temperatur ändert.

Wir haben in Kapitel XL noch angenommen, daß in ungleichförmig temperierten Medien kein elektrisches Feld vorhanden ist, es gilt dies aber nur für elektrisch nichtleitende Medien. In guten Leitern ist nach (183) auch im stromlosen Zustande (für  $\operatorname{rot} \mathbf{m} = 0$ ) eine elektrische Feldstärke

$$\mathbf{e}' = -f \nabla T \quad (186)$$

vorhanden, womit die Ursache der thermoelektrischen Potentialdifferenzen angegeben ist. Der Sitz derselben ist hiernach nicht in den Lötstellen, sondern in den ganzen Temperaturgefällen in den beiden verschiedenen, aneinanderstoßenden Leitern zu suchen.

Betrachten wir einen aus zwei verschiedenen Metallen 1 und 2 gebildeten Kreis  $u$ , dessen zwei Lötstellen die Temperaturen  $T$  und  $T_0$  haben mögen. Die gesamte thermoelektromotorische Kraft  $E$  in diesem Kreise ist nach (186):

$$E = \int_u d\mathbf{u} \cdot \mathbf{e}' = - \int_{T_0}^T f_1 dT - \int_T^{T_0} f_2 dT,$$

worin nach (185):

$$f_1 = a_1 + \alpha_1 T \quad \text{und} \quad f_2 = a_2 + \alpha_2 T.$$

Hieraus folgt

$$E = (a_2 - a_1)(T - T_0) + \frac{1}{2} (a_2 - a_1)(T^2 - T_0^2) \quad (187)$$

oder

$$E = (a_2 - a_1)(T - T_0) \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{a_2 - a_1}{a_2 + a_1} (T + T_0) \right). \quad (188)$$

Diese quadratische Abhängigkeit der thermoelektrischen Potentialdifferenzen von der Temperaturdifferenz der Lötstellen wurde von Avenarius konstatiert.

Aus der Grundgleichung (183) folgt ferner

$$\gamma_0 \epsilon^2 = \frac{c_0^2}{\gamma_0} (\text{rot } \mathbf{m})^2 - 2c_0 f \nabla T \cdot \text{rot } \mathbf{m} + \gamma_0 f^2 (\nabla T)^2 \quad (189)$$

und

$$\text{div } f \gamma_0 \epsilon = c_0 \nabla f \cdot \text{rot } \mathbf{m} - \text{div } \gamma_0 f^2 \nabla T. \quad (190)$$

Setzen wir dies in die Grundgleichung (184) ein, so ergibt sich für die gesamte Fluxion der Wärmemenge der Volumseinheit folgendes Gesetz:

$$\begin{aligned} C \frac{dT}{dt} &= -T \text{div } f \gamma_0 \epsilon + \gamma_0 \epsilon^2 = \\ &= \text{div } \gamma_0 f^2 T \nabla T + \frac{c_0^2}{\gamma_0} (\text{rot } \mathbf{m})^2 - c_0 T \nabla f \cdot \text{rot } \mathbf{m} - 2c_0 f \nabla T \cdot \text{rot } \mathbf{m}. \end{aligned} \quad \dots(191)$$

Diese Gleichung stellt sämtliche Wärmeeffekte in guten Leitern dar, wie in den folgenden Kapiteln gezeigt werden soll.

### XLIII. Wärmeleitung in Metallen.

Berücksichtigen wir zunächst nur das erste Glied der rechten Seite von (191), so ergibt sich

$$C \frac{dT}{dt} = \text{div } \gamma_0 f^2 T \nabla T. \quad (192)$$

Dies ist die Fourier'sche Wärmeleitungsgleichung für gute Elektrizitätsleiter. Der Wärmeleitungskoeffizient  $\Lambda$  der Metalle hat hiernach den Wert

$$\Lambda = \gamma_0 f^2 T. \quad (193)$$

Diese Gleichung spricht das Wiedemann-Franz'sche Gesetz aus, nach welchem das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda$  zu der elektrischen Leitfähigkeit  $\gamma_0$  für eine größere Gruppe von Metallen konstant sein soll. Es ist dies nach (193) jene Gruppe von Metallen, für welche die Materialkonstante  $f$  annähernd gleichen Wert hat. Zwar ergibt die Kombination der meisten dieser Metalle merkliche thermoelektromotorische Kräfte, woraus man nach (188) ersieht, daß doch merkliche Differenzen der Werte von  $f$  für diese verschiedenen Metalle vorhanden sind, es müssen also diese Differenzen gegen die absoluten Werte dieser Konstanten klein sein.

Ferner soll nach (193) das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit der absoluten Temperatur  $T$  annähernd proportional sein, was den Beobachtungen gut entspricht. Die geringe Abweichung hiervon erklärt sich dadurch, daß  $f$  in geringem Maße von der Temperatur abhängt.

Es gibt also zwei Arten der Wärmeleitung von gänzlich verschiedenen Ursachen. Die elektrischen Nichtleiter haben nur die in Kapitel XL berechnete Wärmeleitfähigkeit zufolge der Inhomogenität des dielektrischen Feldes, die Elektrizitätsleiter haben hingegen ihre große Wärmeleitfähigkeit der Inhomogenität des elektrischen Feldes zu danken, welche inhomogene Felder eine Folge der Inhomogenität des Temperaturfeldes sind. Es steht aber nichts im Wege, den Metallen und besonders den Elektrolyten überdies noch eine geringe dielektrische Wärmeleitfähigkeit zuzuschreiben.

#### XLIV. Joule'sche Stromwärme.

Das zweite Glied der rechten Seite der Gleichung (191)

$$C \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\gamma_0} c_0^2 (\text{rot } \mathbf{m})^2 \quad (194)$$

stellt das Joule'sche Gesetz der Wärmeproduktion durch den elektrischen Strom dar. Gleichung (194) gibt die Wärmemenge an, welche pro Volumseinheit des durchströmten Leiters entwickelt wird. Diese ist dem Quadrate der Stromdichte  $c_0 \text{ rot } \mathbf{m}$  gerade und der Leitfähigkeit  $\gamma_0$  verkehrt proportional.

**XLV. Peltiereffekt.**

Die beiden letzten Glieder der Gleichung (191) sind der ersten Potenz der Stromdichte proportional und stellen den Peltiereffekt und den Thomsoneffekt dar. Sie haben den Wert

$$\begin{aligned} & -(T\nabla f + 2f\nabla T) \cdot c_0 \operatorname{rot} \mathbf{m} = \\ & = -(T\nabla a + T^2\nabla\alpha + 3\alpha T\nabla T + 2a\nabla T) \cdot c_0 \operatorname{rot} \mathbf{m}, \quad (195) \end{aligned}$$

wobei (185) berücksichtigt wurde. Betrachten wir zunächst nur die zwei ersten Glieder von (195), so ergibt sich

$$C \frac{dT}{dt} = -(T\nabla a + T^2\nabla\alpha) \cdot c_0 \operatorname{rot} \mathbf{m}. \quad (196)$$

Diese Gleichung stellt den Peltiereffekt dar. Sie bestimmt eine Wärmeproduktion, welche dem skalaren Produkte der Stromdichte  $c_0 \operatorname{rot} \mathbf{m}$  und der Gradienten  $\nabla a$  und  $\nabla\alpha$  der Materialkonstanten proportional ist, welche Gradienten nur in den Lötstellen große Werte annehmen. Der Peltiereffekt besteht hiernach aus zwei Teilen, von welchen der eine der ersten Potenz, der andere dem Quadrate der absoluten Temperatur proportional ist, wie dies den Beobachtungen entspricht.

Nach (196) hat die Peltier'sche Wärmeproduktion  $\Pi$  in der Lötstelle der Metalle 1 und 2 pro Stromeinheit, Querschnittseinheit und Zeiteinheit den Wert

$$\Pi = (a_2 - a_1)T + (\alpha_2 - \alpha_1)T^2. \quad (197)$$

**XLVI. Thomsoneffekt.**

Berücksichtigen wir hingegen nur die zwei letzten Glieder von (195), so ergibt sich:

$$C \frac{dT}{dt} = -(2a + 3\alpha T)\nabla T \cdot c_0 \operatorname{rot} \mathbf{m}. \quad (198)$$

Diese Gleichung stellt den Thomsoneffekt dar, sie bestimmt eine Wärmeproduktion, welche dem skalaren Produkte der Stromdichte  $c_0 \operatorname{rot} \mathbf{m}$  und des Gradienten  $\nabla T$  der Temperatur proportional ist. Hiernach hat der Thomsoneffekt in einem

Stromstück, in welchem die Temperatur in der Stromrichtung um  $1^\circ \text{C}$ . steigt, pro Stromeinheit, Querschnittseinheit und Sekunde den Wert

$$\sigma = -2a - 3\alpha T. \quad (199)$$

Der Thomsoneffekt kann hiernach nicht allgemein der absoluten Temperatur  $T$  proportional sein, sondern hängt linear von derselben ab. Es hängt dies damit zusammen, daß der Sitz der thermoelektromotorischen Kräfte nach meiner Theorie in den Temperaturgefällen der homogenen Leiter liegt, dort muß also auch die entsprechende Wärmeproduktion auftreten. Würde das konstante Glied  $a_2$ , beziehungsweise  $a_1$  des Thomsoneffektes (199) für beide Metalle der thermoelektrischen Kombination gleich Null sein, so hätte die thermoelektrische Potentialdifferenz derselben nach (187) kein von der ersten Potenz der Temperaturdifferenz der Lötstellen abhängendes Glied.

Wir wollen schließlich die Energie- und Entropieverwandlungen bei thermoelektrischen Vorgängen betrachten. Aus den Grundgleichungen (183) und (184) oder aus der Tabelle in Kapitel V, p. 408, ersieht man, daß hierbei ein neuer thermoelektrischer Energiefluß

$$\delta \stackrel{=}{=} f\gamma_0 T e \quad (200)$$

eine wesentliche Rolle spielt.

Um die gesamte Peltier'sche und Thomson'sche Wärmeproduktion in einem Ringe  $\mathfrak{u}$  zu berechnen, welcher aus mehreren verschiedenen Metallen gebildet ist und in welchem auch die Temperatur beliebig verteilt ist, geben wir dem Ausdruck (195), welcher diese Wärmeproduktion pro Volums- und Zeiteinheit bestimmt, die Form

$$C \frac{dT}{dt} = -(\nabla(fT) + f\nabla T) \cdot c_0 \text{ rot } \mathfrak{m}. \quad (201)$$

Das erste Glied enthält den Gradienten  $\nabla(fT)$  und trägt deshalb nichts zu dem Integrale über den geschlossenen Ring  $\mathfrak{u}$  bei. Die gesamte Wärmeproduktion in diesem Ringe mit Aus-

schluß der Joule'schen Wärme ist also pro Stromeinheit und Sekunde

$$Q = - \int_{\mathfrak{u}} d\mathfrak{u} \cdot f \nabla T.$$

Da nach (186) die thermoelektrische Feldstärke  $\mathfrak{e}'$  im stromlosen Zustande den Wert

$$\mathfrak{e}' = -f \nabla T$$

hat, so ergibt sich

$$Q = + \int_{\mathfrak{u}} d\mathfrak{u} \cdot \mathfrak{e}' = E. \quad (202)$$

Die Summe der Peltier'schen und Thomson'schen Wärmeproduktion im Stromkreis ist gleich der gesamten thermoelektromotorischen Kraft  $E$ , was auch direkt aus dem Energieprinzip gefolgert werden kann.

Die Änderung der Entropie  $S$  pro Volumseinheit erhält man in diesen Fällen höchst einfach, indem man (184) durch  $T$  dividiert, da  $CdT$  die Änderung der ganzen inneren Energie  $U$  eines Metalles ist und Arbeit nicht geleistet wird. Es ergibt sich also:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{C}{T} \frac{dT}{dt} = -\operatorname{div} f \gamma_0 \mathfrak{e} + \frac{\gamma_0}{T} \mathfrak{e}^2. \quad (203)$$

Die Entropie  $S$  steigt hiernach im allgemeinen, da das nichtumkehrbare Glied  $\frac{\gamma_0}{T} \mathfrak{e}^2$  wesentlich positiv ist. Jedoch darf man dieses quadratische Glied vernachlässigen, wenn man durch Einschaltung von Widerständen dafür gesorgt hat, daß die Stromdichte  $c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{m}$  hinreichend klein ist, und wenn bei gegebener Temperaturdifferenz der Lötstellen durch Verlängerung des Thermoelements dafür gesorgt ist, daß das Temperaturgefälle  $\nabla T$  hinreichend klein ist. Dadurch erhält nach Gleichung (189) das nichtumkehrbare Glied  $\gamma_0 \mathfrak{e}^2$  Werte, von welchen man abstrahieren kann. Es bleibt dann nach (203) die Entropie erhalten in einem Raumgebiet, durch dessen Oberfläche der Entropiefluß

$$\mathfrak{S} = \frac{3}{2} f \gamma_0 \mathfrak{e} \quad (204)$$

im ganzen weder ein- noch ausströmt, also bleibt die Entropie in dem ganzen thermoelektrischen Kreis erhalten. Hieraus folgt nun bekanntlich, daß die Beziehung

$$\Pi = T \frac{\partial E}{\partial T} \quad (205)$$

gelten muß.<sup>1</sup> Tatsächlich folgt aus (187), wenn die Temperatur  $T_0$  der einen Lötstelle konstant und die Temperatur  $T$  der zweiten Lötstelle variabel ist:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = (a_2 - a_1) + (\alpha_2 - \alpha_1)T. \quad (206)$$

Hieraus und aus (197) folgt tatsächlich die Beziehung (205).

#### XLVII. Wärmeproduktion in zähen Flüssigkeiten.

Betrachten wir nun die nichtumkehrbaren Verwandlungsglieder der Wärme Gleichung (III), welche die Quadrate der stofflichen Variablen enthalten und den Dämpfungsgliedern der stofflichen Gleichungen komplementär sind. Dieselben bestimmen die nichtumkehrbare Wärmeproduktion

$$C \frac{dT}{dt} = \zeta \bar{\varepsilon} : \bar{\varepsilon} + \zeta' \bar{\mu} : \bar{\mu} + \gamma \bar{\gamma} : \bar{\gamma} + \gamma' \bar{\xi} : \bar{\xi}. \quad (207)$$

Diese Gleichung stellt insbesondere die Wärmeproduktion bei der Absorption elektrischer Strahlen (siehe Kapitel XXXIV und diese Sitzungsber., Bd. CXVII, p. 467 und 505) und die Wärmeproduktion in rasch deformierten, zähen Medien dar, erklärt aber auch die Wärmeproduktion bei allen anderen Vorgängen, bei welchen die stofflichen Variablen eine wesentliche Rolle spielen, z. B. die Wärmeproduktion bei der Magnetisierung. Hierfür braucht sogar kein besonderer Beweis geführt zu werden, da nachgewiesen wurde, daß das geschlossene Gleichungssystem das Energieprinzip exakt erfüllt. Wenn also die Gleichungen irgendeinen Vorgang in seinem ganzen übrigen Verlaufe richtig darstellen, so muß auch die richtige Wärmeproduktion aus ihnen folgen, vorausgesetzt, daß der

<sup>1</sup> Vgl. Szarvassi, Ann. d. Phys. (1905), Bd. 17, p. 256.



Raum, in welchem sich der betrachtete Vorgang abspielt, energetisch abgeschlossen ist, d. h. daß kein Energiefluß durch die Grenzfläche dieses Raumes tritt.

Da z. B. aus meinem Gleichungssystem nach Kapitel XXV die Magnetisierungskurve und nach Kapitel XXVI der remanente Magnetismus folgt, so ist einerseits die Form der Hysteresis-schleife, andererseits die Wärmeproduktion bei der zyklischen Magnetisierung berechenbar und diese muß sich sehr nahe gleich dem von Warburg berechneten Wert ergeben, denn der Warburg'schen Berechnung der Hysteresiswärme liegt nur das Faraday'sche Induktionsgesetz und das Energieprinzip zugrunde, welche Gesetze auch aus meinem Gleichungssysteme folgen.

Hierdurch erledigt sich auch ein Bedenken, ob die Gleichung (207) nicht etwa im statischen Feld eine Wärmeproduktion bestimmt, die den Beobachtungen nicht entsprechen würde. Auch hierbei braucht man bloß darauf zu achten, ob an der Oberfläche des betrachteten Teiles des statischen Feldes nicht etwa Energieflüsse eintreten. Aus Verwandlungsgliedern, wie sie Gleichung (207) enthält, kann also niemals eine unrichtige Wärmeproduktion folgen, denn die Verwandlungsglieder und die ihnen komplementären Dämpfungsglieder der stofflichen Gleichungen sowie Leitungsglieder der elektromagnetischen Gleichungen bestimmen keinen Energiefluß.

Betrachten wir z. B. die Wärmeproduktion in rasch deformierten, zähen Flüssigkeiten. Die Abhängigkeit der stofflichen Variablen  $\bar{\epsilon}$   $\bar{\mu}$   $\bar{\gamma}$   $\bar{\xi}$  von der Deformationsgeschwindigkeit des Mediums ist durch die erste Zeile der Tabelle (63) angegeben und durch Einsetzen dieser Werte in (207) ergibt sich

$$\zeta \bar{\epsilon} : \bar{\epsilon} + \zeta' \bar{\mu} : \bar{\mu} + \gamma \bar{\gamma} : \bar{\gamma} + \gamma' \bar{\xi} : \bar{\xi} = \bar{K}_0 [\nabla; \mathbf{v}] : [\nabla; \mathbf{v}], \quad (208)$$

worin

$$[\nabla; \mathbf{v}] = \frac{1}{2} (\nabla; \mathbf{v} + \mathbf{v}; \nabla)$$

und

$$\bar{K}_0 = \frac{\zeta \bar{m}'^2 + \zeta' \bar{m}^2}{s^2 + \zeta \zeta'} + \frac{\gamma \bar{n}'^2 + \gamma' \bar{n}^2}{z^2 + \gamma \gamma'}$$

Es wurde bei dieser Rechnung der Einfachheit wegen vorausgesetzt, daß die Flüssigkeit inkompressibel ist. Gleichung (208) stellt tatsächlich das richtige Gesetz der Reibungswärme dar, wenn  $\bar{K}_0$  der Zähigkeitsmodul der Flüssigkeit ist. Es trifft dies jedoch nur dann zu, wenn kein Unterschied zwischen den Materialkonstanten  $\bar{m}$   $\bar{n}$  etc. der stofflichen Gleichungen und den Konstanten  $m$   $n$  etc. in der Gleichung (29) für die Spannungsdyaade  $\Theta$  besteht. Ist ein solcher Unterschied vorhanden, so hängt  $\Theta''$  nach (30) von den stofflichen Variablen, also von der Deformationsgeschwindigkeit ab, woraus sich ergibt:

$$-\Theta'' : \nabla; \mathbf{v} = (K_0 - \bar{K}_0) [\nabla; \mathbf{v}] : [\nabla; \mathbf{v}], \quad (209)$$

worin  $K_0$  der Zähigkeitsmodul [siehe Gleichung (66)] ist. Da (209) ebenfalls ein Glied der Wärme Gleichung ist, so ergänzen sich die Werte (208) und (209) zu dem richtigen Werte der Wärmeproduktion in zähen Medien. Wir werden weiter unten sehen, daß zwar der Zähigkeitsmodul eine beliebige Funktion der Temperatur sein kann, daß aber  $(K_0 - \bar{K}_0)$  ein Teil des Zähigkeitsmoduls  $K_0$  ist, welcher der Temperatur proportional sein muß.

Für das Verständnis des Gleichungssystems ist es ferner notwendig, daß man sich die Zwischenreaktionen klar macht, welche sich bei diesen Wärmeproduktionen einschieben.

Die durch (209) bestimmte Wärmeproduktion findet direkt, ohne Zwischenreaktion, aber durch Vermittlung des dynamischen Energieflusses  $\Theta'' \cdot \mathbf{v}$  statt. Man kann sie also eine direkte Verwandlung von Arbeit in Wärme nennen.

Die Gleichung (208) setzt hingegen ebenso wie die ganze Tabelle (63) voraus, daß die stofflichen Variablen sich nicht rasch ändern, sondern in stationären Werten verharren. Ist anfänglich eine Deformationsgeschwindigkeit gegeben, sind aber die Anfangswerte der stofflichen Variablen gleich Null, so wird zunächst nach den stofflichen Grundgleichungen eine sehr rasche Änderung dieser Variablen eintreten, bis die durch Tabelle (63) bestimmten Werte erreicht sind. Während dieser Zeit findet Produktion von stofflicher Energie statt und verwandelt sich also die zur Überwindung der durch den Modul  $\bar{K}_0$

bestimmten Zähigkeitsspannungen nötige Arbeit direkt in stoffliche Energie und erst über diese Zwischenreaktion in Wärme.

Ein Teil der quadratischen stofflichen Verwandlungsglieder, nämlich jene, welche aus den stofflichen Gleichungen teilweise dissoziierter Verbindungen stammen, stehen nicht in der Wärme-gleichung (III), sondern in den chemischen Gleichungen (VI<sub>ij</sub>). Die gegen diese (durch die stofflichen Variablen  $\bar{\epsilon}_{ij}$   $\bar{\mu}_{ij}$   $\bar{\gamma}_{ij}$   $\bar{\xi}_{ij}$  dieser Verbindungen bestimmten) Zähigkeitskräfte geleistete Arbeit verwandelt sich also erst über zwei Zwischenreaktionen in Wärme, sie verwandelt sich nämlich zunächst in stoffliche Energie. Ändert sich diese nicht weiter, so verwandelt sich die Arbeit nach (VI<sub>ij</sub>) in chemische Energie, es wird der Dissoziationsgrad erhöht und im stationären Fall ein geändertes Reaktionsgleichgewicht erreicht. Durch bloße Reibung (ohne Wärmewirkung) können also bei sehr labilen Verbindungen (z. B. Jodstickstoff) Reaktionen ausgelöst werden. Erst wenn das chemische Gleichgewicht wieder erreicht ist, also weder stoffliche noch chemische Energie produziert wird, verwandelt sich die ganze Reibungsarbeit in Wärme.

#### XLVIII. Chemische Wärmeproduktion.

Wir wollen nun die vollständige Wärme-gleichung adiabatischer Vorgänge ableiten. Wir brauchen zu diesem Ende nur die stofflichen Variablen in der Grundgleichung (III) gleich Null zu setzen und anzunehmen, daß kein elektromagnetisches Feld vorhanden ist. Da die dielektrischen Variablen nach Kapitel XL die Wärmeleitung der Isolatoren und das thermoelektrische Feld die Wärmeleitung der Metalle und Elektrolyten wesentlich bestimmt, so haben wir damit jede Wärmeableitung ausgeschlossen und da auch alle Strahlungen wesentlich elektromagnetische und stoffliche Änderungen voraussetzen, so haben wir mit obiger Annahme auch jeden Energieverlust durch Strahlung ausgeschlossen.

Hierdurch nimmt die Wärme-gleichung (III) die Form an:

$$C \frac{d\vartheta}{dt} + \Theta'' \cdot \nabla; \mathbf{v} - \sum_i \sum_j (\zeta_{ij} + S_{ij}) \psi_{ij} = 0. \quad (210)$$

Hierin sind zunächst zu beachten die linearen (umkehrbaren) Verwandlungsglieder, welche den chemischen Variablen  $\phi_{ij}$  proportional sind und welche, wie wir jetzt zeigen wollen, die Wärmeproduktion bei chemischen Verbindungs-, beziehungsweise Zersetzungsprozessen sowie bei der Dimerisierung, beziehungsweise Kondensation bestimmen. Die komplementären Verwandlungsglieder finden sich sämtlich in den chemischen Gleichungen (VI $_{ij}$ ).

Addieren wir diese sämtlichen Gleichungen (VI $_{ij}$ ) zu (210), so erhalten wir:

$$C \cdot \frac{d\vartheta}{dt} + \Theta'' \cdot \nabla; \mathbf{v} + \sum_i \varphi_i \cdot \mathbf{r}_i : \nabla, \mathbf{v} + \sum_i \sum_j \varphi_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} : \nabla, \mathbf{v} + \\ + \sum_i \varphi_i \cdot \frac{d\Psi_i}{dt} + \sum_i \sum_j \varphi_{ij} \cdot \frac{d\phi_{ij}}{dt} - \sum_x K\phi_x \cdot \phi_x = 0. \quad (211)$$

Wir müssen nun die ausführlichen Werte der Faktoren  $C$ ,  $\Theta''$ ,  $\varphi_i$  und  $\varphi_{ij}$  einsetzen. Zunächst ist nach (17), (24), (21) und nach (22), (23):

$$C = \sum_i \Psi_i : c_i + \sum_i \sum_j \phi_{ij} : c_{ij}. \quad (212)$$

Dies gilt jedoch nur unter den zu Anfang dieses Kapitels gemachten Voraussetzungen sowie unter der als allgemein gültig angenommenen Bedingung:

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial \vartheta} = 0, \quad \frac{\partial \eta_{ij}}{\partial \vartheta} = 0, \quad (213)$$

wonach die Materialkonstanten  $\eta$ , welche die Elastizitätstetrade mitbestimmen, nicht von der Temperatur abhängen.

Ferner ist unter gleichen Voraussetzungen nach (30):

$$\Theta'' = \left( \sum_i \Psi_i : R_i + \sum_i \sum_j \phi_{ij} : R_{ij} \right) \cdot \vartheta. \quad (214)$$

Endlich folgt ebenso aus (18), (24), (21), (22) und (23):

$$\varphi_i = \chi_i + c_i : \vartheta + \eta_i : \Psi_i, \quad (215)$$

$$\varphi_{ij} = \chi_{ij} + c_{ij} : \vartheta + \eta_{ij} : \phi_{ij}. \quad (216)$$

Da die chemischen Variablen  $\Psi_i$  und  $\phi_{ij}$  mit Annäherung ihren isotropen Anteilen, den Dichten  $P_i$  und  $\rho_{ij}$  gleich sind, so ist nach (18)  $\varphi_i$  die innere Energie des freien Anteiles der Komponente  $i$  pro Masseneinheit und  $\varphi_{ij}$  die innere Energie des an die Komponente  $j$  gebundenen Anteiles der Komponente  $i$  pro Masseneinheit. Es ist also  $(\varphi_i - \varphi_{ij})$  die bei der chemischen Bindung der Masseneinheit von  $i$  und  $j$  freiwerdende innere Energie. Setzt man voraus, daß die spezifischen Wärmen  $c_i$  und  $c_{ij}$  nicht merklich von der Temperatur abhängen, so folgt aus (215), (216) unmittelbar die in skalarer Form bekannte Beziehung:

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} (\varphi_i - \varphi_{ij}) = c_i - c_{ij}. \quad (217)$$

Im isotropen Medium ist also:

$$C = \sum_i c_i P_i + \sum_i \sum_j c_{ij} \rho_{ij}, \quad (218)$$

$$\Theta'' = R\rho T, \quad (219)$$

worin

$$R\rho = \sum_i R_i P_i + \sum_i \sum_j R_{ij} \rho_{ij};$$

$$\varphi_i \cdot r_i = P_i \chi_i + P_i c_i T + \eta_i P_i^2, \quad (220)$$

$$\varphi_{ij} \cdot r_{ij} = \rho_{ij} \chi_{ij} + \rho_{ij} c_{ij} T + \eta_{ij} \rho_{ij}^2. \quad (221)$$

Setzen wir dies in (211) ein, so ergibt sich, weil

$$\frac{\delta}{\delta t} (CT) = C \frac{dT}{dt} + T \frac{dC}{dt} + CT \operatorname{div} \mathbf{v},$$

schließlich

$$\begin{aligned} & \frac{\delta}{\delta t} (CT) + R\rho T \operatorname{div} \mathbf{v} + \eta \rho^2 \operatorname{div} \mathbf{v} + \\ & + \frac{1}{2} \eta \frac{d}{dt} \rho^2 + \sum_i \chi_i \frac{\delta P_i}{\delta t} + \sum_i \sum_j \chi_{ij} \frac{\delta \rho_{ij}}{\delta t} - \sum_x K \rho_x^2 = 0, \end{aligned} \quad (222)$$

worin

$$\frac{\delta}{\delta t} P_i = \frac{d}{dt} P_i + P_i \operatorname{div} \mathbf{v}, \quad \frac{\delta}{\delta t} \rho_{ij} = \frac{d}{dt} \rho_{ij} + \rho_{ij} \operatorname{div} \mathbf{v}, \quad (223)$$

$$\eta \rho^2 = \sum_i \eta_i P_i^2 + \sum_i \sum_j \eta_{ij} \rho_{ij}^2. \quad (224)$$

Da nun

$$\Xi = \sum_i P_i \chi_i + \sum_i \sum_j \rho_{ij} \chi_{ij} \quad (225)$$

die gesamte chemische Energie darstellt, also  $-\chi_{ij}$  die chemische Energie bedeutet, welche bei der Bindung der Masseneinheit der Komponente  $i$  an die Komponente  $j$  frei wird, so ergibt sich schließlich aus (222):

$$\frac{\delta}{\delta t}(CT) + \frac{\delta}{\delta t} \Xi + (R\rho T + \eta \rho^2) \operatorname{div} \mathbf{v} + \frac{1}{2} \eta \frac{d}{dt} \rho^2 - \sum_x K \rho^2 = 0. \quad \dots (226)$$

Die ersten zwei Glieder dieser Gleichung stellen das Gesetz der Wärmeproduktion bei chemischen Prozessen dar, vorausgesetzt, daß eine Transmutation der chemischen Elemente ausgeschlossen ist, sich also die chemischen Potentiale  $\chi$  der verschiedenen Stoffe wie unveränderliche Materialkonstanten verhalten.

#### XLIX. Poisson'sches Gesetz. Thomson-Joule'sche Abkühlung.

Die folgenden Glieder der Gleichung (226):

$$\frac{\delta}{\delta t}(CT) + \left( R\rho T + \frac{1}{2} \eta \rho^2 \right) \operatorname{div} \mathbf{v} + \frac{\delta}{\delta t} \left( \frac{1}{2} \eta \rho^2 \right) - \frac{1}{2} \rho^2 \frac{d\eta}{dt} = 0 \quad \dots (227)$$

bestimmen die Wärmeproduktion bei der adiabatischen Volumsänderung eines isotropen Mediums. Nun ist nach (60):

$$P = R\rho T + \frac{1}{2} \eta \rho^2 + \frac{1}{2} \rho^3 \frac{\partial \eta}{\partial \rho},$$

worin  $P$  der Druck ist. Die Wärmekapazität kann gleich  $c_v \rho$  gesetzt werden, worin  $c_v$  die spezifische Wärme bei konstantem Volum ist. Es ergibt sich sonach:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta t}(c_v \rho T) + \frac{\delta}{\delta t} \left( \frac{1}{2} \eta \rho^2 \right) + P \operatorname{div} \mathbf{v} - \\ - \frac{1}{2} \rho^2 \frac{\partial \eta}{\partial \rho} \left( \frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} \right) = 0. \quad (228) \end{aligned}$$

Falls die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\delta}{\delta t} \rho = \frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} = 0$$

gilt, ist

$$\frac{\delta}{\delta t} (c_v \rho T) = c_v \rho \frac{dT}{dt},$$

$$\frac{\delta}{\delta t} \left( \frac{1}{2} \eta \rho^2 \right) = \frac{1}{2} \left( \eta \rho + \rho^2 \frac{\partial \eta}{\partial \rho} \right) \frac{d\rho}{dt},$$

$$P \operatorname{div} \mathbf{v} = -RT \frac{d\rho}{dt} - \frac{1}{2} \left( \eta \rho + \rho^2 \frac{\partial \eta}{\partial \rho} \right) \frac{d\rho}{dt}.$$

Setzt man dies in (228) ein, so erhält man:

$$c_v \rho \frac{dT}{dt} - RT \frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (229)$$

oder

$$c_v \frac{dT}{T} = R \frac{d\rho}{\rho}.$$

Dies ist das Poisson'sche Gesetz der adiabatischen Erwärmung eines Gases. Dasselbe gilt für nichtideale Gase, welche die Zustandsgleichung (62) befolgen, ganz ebenso wie für ideale Gase.

Die Gleichung (228) spricht aus, daß sich die Arbeit  $-\operatorname{div} (P\mathbf{v})$  der an der Oberfläche wirkenden Spannungen  $-P$  (der zufließende dynamische Energiefluß) sich in Bewegungsenergie  $-\nabla P \cdot \mathbf{v}$ , in Wärmeenergie  $\frac{\delta}{\delta t} (c_v \rho T)$  und elastische Energie  $\frac{\delta}{\delta t} \left( \frac{1}{2} \eta \rho^2 \right)$  des Gases umsetzt. Nach (229) setzt sich die ganze Arbeit der idealen Gasspannung

$$\Theta'' = R \rho T$$

in Wärme um, während sich die Arbeit der elastischen Spannungen

$$\Theta - \Theta'' = \frac{1}{2} \eta \rho^2 + \frac{1}{2} \rho^3 \frac{\partial \eta}{\partial \rho}$$

in elastische Energie des Gases umsetzt. Ganz analoge Wirkungen treten ein bei der adiabatischen Deformation fester elastischer Medien, welche wir hier nicht betrachten, da wir im nächsten Teile der Abhandlung die Entropie und die Entropieänderungen elastischer Medien in größter Allgemeinheit berechnen wollen.

Betrachten wir schließlich die stationäre adiabatische Gasströmung, z. B. die Strömung durch den Thomson-Jouleschen Drosselpfropf. Bei einer solchen sind sämtliche lokale Fluxionen gleich Null und deshalb ist

$$\frac{\delta}{\delta t}(c_v \rho T) = \operatorname{div}(c_v \rho T \mathbf{v}),$$

$$\frac{\delta}{\delta t}\left(\frac{1}{2} \eta \rho^2\right) = \operatorname{div}\left(\frac{1}{2} \eta \rho^2 \mathbf{v}\right).$$

Zufolge dessen nimmt (228) die Form an:

$$\operatorname{div}\left(\left(c_v \rho T + \frac{1}{2} \eta \rho^2 + P\right) \mathbf{v}\right) = \mathbf{v} \cdot \nabla P. \quad (230)$$

Unterscheiden wir die Zustände des Gases vor und hinter der Drosselstelle durch Indizen und vernachlässigen die rechts stehende Änderung der Bewegungsenergie, so gilt also:

$$c_v T_1 + \frac{1}{2} \eta_1 \rho_1 + \frac{P_1}{\rho_1} = c_v T_2 + \frac{1}{2} \eta_2 \rho_2 + \frac{P_2}{\rho_2}.$$

Führen wir die spezifische Wärme bei konstantem Druck

$$c_p = c_v + R$$

ein und berücksichtigen (62), so ergibt sich:

$$c_p(T_1 - T_2) = \alpha(\rho_1 - \rho_2) - \frac{3}{2} \beta(\rho_1^2 - \rho_2^2). \quad (231)$$

Es ist dies der richtige Wert der Thomson-Joule'schen Abkühlung für ein Gas, welches die Zustandsgleichung (62) befolgt.

Daß alle diese Wärmeproduktionen richtig herauskommen, war vorauszusehen, weil bei den betrachteten Vorgängen nur bekannte Energieflüsse mitspielen. Die Erklärung des ganz unerwarteten letzten Gliedes von (226) soll nun folgen.



### L. Energetische Stabilität des Sonnensystems.

Die Sonnenstrahlung entführt dem Sonnensystem jährlich  $4 \cdot 10^{33}$  Grammkalorien, zufolge dessen verliert jedes Gramm der Sonnenmasse jährlich 2 Grammkalorien. Da die Solarkonstante, obgleich häufigen und mitunter beträchtlichen Schwankungen unterworfen, doch ihren mittleren Wert seit vielen Millionen Jahren bewahrt hat, wofür z. B. die Auffindung von glazialen Bildungen in kambrischen Schichten<sup>1</sup> deutlich spricht, so hat seither und vorher jedes Gramm der Sonnenmasse Milliarden von Grammkalorien ausgestrahlt, ohne sich merklich zu ändern. Wenn angenommen würde, daß 1 g eines Stoffes Milliarden von Grammkalorien an innerer Energie verlieren kann, ohne sich nachweisbar zu ändern, und wenn die Umkehrung dieser angeblichen Energieverwandlung nicht aufgewiesen werden kann, so kommt dies praktisch einem vollständigen Aufgeben des Energieprinzips gleich. Deshalb gehört auch die verhältnismäßig noch viel bedeutendere spontane Wärmeproduktion des Radiums zu demselben Kreise unerklärter Erscheinungen.

Die Leuchtkraft der Sonne und der Fixsterne ist, von zufälligen und vorübergehenden Schwankungen, z. B. dem Aufleuchten einer Nova, abgesehen, so viel wir wissen, von so unbegrenzter Dauer als ihre Masse. Dies beruht auf direkter Erfahrung und es gibt keinen Induktionsschluß, welcher auf breiterer Basis ruhen würde als dieser. Diesem gegenüber sind die Prophezeiungen einer endlichen Erkaltung der Sonne nicht hinreichend begründet. Die Ursache dieser unbegrenzt dauernden Leuchtkraft muß in einem unbekanntem Naturgesetze vermutet werden. Der Versuch, eine so sichtlich eigenartige Erscheinung auf bekannte Gesetze zurückzuführen, d. h. trivial zu erklären, ist nicht nur wertlos, sondern in heuristischer Beziehung schädlich.

Das geschlossene Gleichungssystem I bis VII führt nun mit Notwendigkeit und im Zusammenhange mit der Aufstellung der Nahewirkungstheorie der Gravitation zu einer Aufklärung des Sonnenproblems von angemessener Neuheit und Exaktheit.

<sup>1</sup> Vergl. z. B. Walther, Geschichte d. Erde, 1908, p. 199.

Dieses Gleichungssystem erfüllt das Energieprinzip genau, doch werden neue Energien und neue Energieflüsse aufgewiesen. Die Entdeckung neuer Energien kann hier nichts helfen, denn je größer man dieselben annimmt, desto bedenklicher ist diese Annahme und auch die größte innere Energie reicht nicht aus, eine ewige Strahlung zu erklären.

Hingegen kann die Entdeckung eines neuen Energieflusses dieses Problem lösen. Gibt es einen Energiefluß, welcher außerhalb unseres Sonnensystems in dem umgebenden Weltäther noch merklichen Wert hat und nicht solenoidal verteilt, sondern gegen die Sonne gerichtet ist und welcher durch ein Nahewirkungsgesetz bestimmt ist, also nicht von den Eigenschaften der Sonne, sondern nur von dem Zustande des Weltäthers abhängt, so kann sogleich nachgewiesen werden, daß damit die energetische Stabilität des Sonnensystems erklärt ist. Denn wie groß oder klein die Sonnentemperatur anfänglich sei, sie wird sinken, beziehungsweise steigen, solange der elektromagnetische Energiefluß ihrer Strahlung noch größer, beziehungsweise kleiner als dieser neue, gegen die Sonne gerichtete Energiefluß ist und es wird dabei die Sonnentemperatur einen stationären Endzustand erreichen, in welchem der abfließende elektromagnetische Energiefluß ihrer Strahlung dem ihr zufließenden neuen Energiefluß gerade gleich ist. Diese stationäre Endtemperatur der Sonne ist also ausschließlich durch den neuen Energiefluß bestimmt, also von dem Zustande des Weltäthers in großer Entfernung, aber nicht von den Eigenschaften der Sonne abhängig, außer von ihrem Emissionsvermögen, die stationäre Energiestrahlung der Sonne ist sogar von den variablen Eigenschaften der Sonne ganz unabhängig. Enthält die Sonne noch leicht verwandelbare innere Energien, so kann es zu zufälligen Störungen dieses stationären Gleichgewichtes der Energieflüsse kommen, nach denselben wird sich dasselbe Gleichgewicht aber wieder einstellen, wenn nur der neue, gegen die Sonne gerichtete Energiefluß von allen Störungen unabhängig ist.

Uns hat nun zum Verständnis kosmischer Vorgänge bisher das Verständnis der Ursache der Gravitation gefehlt und tatsächlich folgt aus der im Kapitel XV mitgeteilten Nahewirkungs-

theorie dieser Erscheinung das Vorhandensein eines neuen Energieflusses, des Energieflusses der Gravitation, dessen Divergenz nach der Tabelle auf p. 408 den Wert hat:

$$\operatorname{div} \mathfrak{S}' = \operatorname{div} \sum_x (\beta \bar{\xi}_x \times \bar{\chi}_x + \alpha \bar{\gamma}_x \times \psi_x). \quad (232)$$

Um die Verteilung dieses Energieflusses zu berechnen, gehen wir aus von der Grundgleichung (VII), welche im statischen Falle und bei Abwesenheit eines elektromagnetischen Feldes [vgl. (75)] die Form hat:

$$K \psi_x \cdot \psi_x = -\psi_x \cdot \nabla \times \alpha \bar{\gamma}_x - \chi_x \cdot \nabla \times \beta \bar{\xi}_x. \quad (\text{VII})$$

Ferner berücksichtigen wir, daß die metaelektrischen Gleichungen (Va) und (Vb) sich in diesem Falle reduzieren auf

$$y_x \bar{\gamma}_x + z_x \bar{\xi}_x = \alpha \nabla \times \psi_x, \quad (\text{Va}')$$

$$y'_x \bar{\xi}_x - z_x \bar{\gamma}_x = \beta \nabla \times \chi_x. \quad (\text{Vb}')$$

Aus diesen drei Gleichungen bilden wir die Energiegleichung, indem wir sie der Reihe nach mit  $I_x$ ,  $\bar{\gamma}_x$ , beziehungsweise  $\bar{\xi}_x$  multiplizieren und addieren. Hierdurch ergibt sich:

$$\sum_x (K \psi_x : \psi_x + y_x \bar{\gamma}_x : \bar{\gamma}_x + y'_x \bar{\xi}_x : \bar{\xi}_x) = -\operatorname{div} \mathfrak{S}'. \quad (233)$$

Die Absorptionskonstanten  $y$  und  $y'$  haben wir stets als verschwindend klein angesehen, vielleicht haben dieselben nur für das Radium beträchtliche Werte. Vernachlässigen wir die mit ihnen behafteten Glieder und berücksichtigen, daß  $\psi_x$  mit sehr großer Annäherung der Dichte  $\rho_x$  gleich ist, so ergibt sich:

$$\sum_x K \rho_x^2 = -\operatorname{div} \mathfrak{S}'. \quad (234)$$

Hiermit ist die ganze Verteilung dieses Energieflusses bekannt. Der formalen Ähnlichkeit der Gleichung (234) mit der Poisson'schen Gravitationsgleichung wegen erkennt man sogleich, daß dieser Energiefluß so verteilt ist, wie die Gravitationsbeschleunigung einer gedachten Massenverteilung, deren Dichte  $\rho'$  überall zu den wirklich vorhandenen Dichten  $\rho_x$  in der Beziehung steht:

$$4\pi k\rho' = \sum_x K\rho_x^2, \quad (235)$$

worin  $k$  die Gravitationskonstante ist.

Beständen also alle Weltkörper aus gleichem Stoffe, so wäre dieser neue Energiefluß im ganzen Weltraum ebenso verteilt wie die resultierende Gravitationsbeschleunigung, d. h. er hätte überall gleiche Richtung und auch proportionale Größe. Dann wäre das über die Oberfläche eines Sternes erstreckte Integral des Energieflusses  $\mathcal{E}'$  seiner Gravitation der Masse des Sternes proportional und im stationären Falle wäre dann auch die gesamte Energiestrahlung der Sterne einfach ihrer Masse proportional, also auch unveränderlich wie diese. Tatsächlich hängt dieselbe aber nach (234) doch beträchtlich von dem Zustande des Sternes ab. Für einen kugelförmigen Weltkörper von der Masse  $M$ , welcher aus einer homogenen Mischung von  $x$  Stoffen besteht, welche sämtlich in gleicher Dichte  $\frac{\rho}{x}$  vorhanden sind, worin  $\rho$  die gesamte Dichte des Weltkörpers ist, folgt aus (234), daß die gesamte stationäre Energiestrahlung desselben den Wert

$$K \frac{\rho}{x} M \quad (236)$$

hat. Dieser Wert gibt das Minimum der Energiestrahlung des Sternes an. Ist nämlich die Verteilung seines Stoffes ungleichförmiger, indem einige oder gar einer der  $x$  Stoffe in der Mischung vorwiegt, oder ist die Dichteverteilung inhomogen, indem sie z. B. gegen den Mittelpunkt des Weltkörpers hin ansteigt, so wird die stationäre Energiestrahlung desselben nach (234) größer als (236) sein.

Die Strahlung der Fixsterne wird im Weltraum (allerdings erst in sehr großer Entfernung) absorbiert, die Energie dieser Strahlung wird aber durch den fast genau dem elektromagnetischen Energieflusse der Strahlung gleichen und entgegengesetzt gerichteten Energiefluß  $\mathcal{E}'$  der Gravitation fast genau jenem Sterne wieder zugeführt, von welchem sie ausgegangen ist, so daß die energetische Stabilität jedes einzelnen Fixsternes mit Annäherung, jene des ganzen Fixsternsystems mit Genauigkeit auf unbegrenzte Zeit gesichert erscheint.

Auch die Planeten empfangen hiernach außer der Sonnenstrahlung den durch (234) bestimmten Energiezufluß ihrer Gravitation und müssen diese gesamte Energiezufuhr durch Strahlung dem Weltraume wiedergeben, wodurch ihre stationäre Temperatur bestimmt wird. Endlich empfängt jeder irdische Körper zufolge des Energieflusses seiner Gravitation fortwährend Energie, so daß die spontane Wärmeproduktion, welche die Radiumpräparate zeigen, allen Stoffen, freilich meist in ganz unmerklichem Maße (nämlich in der Größenordnung 1 Erg pro Gramm und Sekunde) eigentümlich sein muß. Das letzte Glied der Wärmegleichung (226) gibt tatsächlich das richtige Gesetz dieser spontanen, nicht umkehrbaren Wärmeproduktion an.

### Siebenter Teil.

#### LI. Aufstellung der Entropiegleichung für isotrope Medien.

Unter der Entropiegleichung wollen wir eine Gleichung verstehen, welche die körperliche Fluxion  $\frac{\delta}{\delta t}$  der Entropie pro Volumseinheit  $S$  definiert. Die Aufstellung dieser Definitionsgleichung ist notwendig, weil in der Nahwirkungsform des Entropieprinzips, welche aus meinem Gleichungssystem zu deduzieren ist, diese körperliche Fluxion der Entropie auftreten muß.

Nach der Clausius'schen Definition der Entropie würde folgen:

$$T \frac{\delta}{\delta t} S = \frac{\delta}{\delta t} U + P \operatorname{div} \mathbf{v}, \quad (237)$$

worin  $U$  die innere Energie pro Volumseinheit,  $P$  der Druck,  $\mathbf{v}$  die Geschwindigkeit ist. Es ist nämlich  $-P \operatorname{div} \mathbf{v}$  jener Teil der Arbeit des Druckes, welcher sich nicht in Bewegungsenergie umsetzt, also stellt die rechte Seite von (237) die durch den inneren Energiefluß eingeströmte innere Energie vor, wobei wir unter dem inneren Energiefluß den ganzen Energiefluß mit Ausschluß des dynamischen Energieflusses [siehe Gleichung (31)] verstehen. Die rechte Seite von (237) stellt im

Anschluß an die von Planck vertretene Auffassung den exakten Wert der von Clausius als aufgenommene Wärmemenge bezeichneten Größe dar.

Die Gleichung (237) ist zweifellos richtig, wenn man sie über das ganze Volum eines stofflich geschlossenen Körpers integriert, als Nahwirkungsdefinition ist sie aber nicht allgemein richtig, sie gilt nicht für jedes einzelne Volumselement eines Körpers, denn sie enthält (in jedem ihrer Glieder) die Divergenz der Geschwindigkeitsverteilung und deshalb wäre nach dieser Definition die Entropie von der Geschwindigkeitsverteilung explizit abhängig, was unzulässig ist. Nur in dem speziellen Falle, daß die Kontinuitätsgleichung

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}$$

gilt, ist (237) richtig und für jedes Volumelement einzeln gültig und es wird dann durch diese Definition  $S$  als Funktion der Dichte  $\rho$  und der Temperatur  $T$  dargestellt, falls  $U$  und  $P$  als solche Funktionen gegeben sind.

Wir müssen deshalb von der Planck'schen Definition der Entropie pro Masseneinheit  $s$  ausgehen, welche diese von Anfang an als Funktion von  $\rho$  und  $T$  darstellt und weit allgemeiner aufrecht erhalten werden kann. Diese Definition lautet:

$$Tds' = du + Pd\left(\frac{1}{\rho}\right). \quad (238)$$

Hierin ist  $u$  die innere Energie pro Masseneinheit, und zwar ist

$$S = \rho s, \quad U = \rho u. \quad (239)$$

Wir wollen beispielshalber die Entropie eines unvollkommenen Gases berechnen, welches die Zustandsgleichung (60) hat, nach welcher

$$P = R\rho T + \frac{1}{2}\rho \frac{\partial}{\partial \rho} (\eta\rho^2) - \frac{1}{2}\eta\rho^2.$$

Nach (58) ist

$$u = \frac{1}{2}\eta\rho + c_v T.$$

Es ergibt sich also nach (238):

$$ds = c_v \frac{dT}{T} - R \frac{d\rho}{\rho}. \quad (240)$$

Die Entropie eines dieser einfachen Zustandsgleichung folgenden Gases hat also genau denselben Wert wie für ein ideales Gas:

$$s = c_v \log T - R \log \rho. \quad (241)$$

Wir gestalten die Definition (238) um durch Einführung des Massieu'schen thermodynamischen Potentials  $z$ . Dasselbe hat pro Volumseinheit den Wert

$$\rho z = U + P - TS. \quad (242)$$

Aus (242) und (238) folgt folgende Definition der Entropie pro Volumseinheit  $S$ :

$$TdS = dU - z d\rho. \quad (243)$$

Hieraus folgt unmittelbar

$$T \frac{d}{dt} S = \frac{d}{dt} U - z \frac{d}{dt} \rho. \quad (244)$$

Aus (242) folgt

$$TS \operatorname{div} \mathbf{v} = U \operatorname{div} \mathbf{v} - z \rho \operatorname{div} \mathbf{v} + P \operatorname{div} \mathbf{v}.$$

Hieraus ergibt sich durch Addition

$$T \frac{\delta}{\delta t} S + z \frac{\delta \rho}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta t} U + P \operatorname{div} \mathbf{v}. \quad (245)$$

Dies ist die allgemein richtige Entropiegleichung (falls der Zustand des Stoffes durch zwei unabhängige Variable, z. B.  $\rho$  und  $T$  bestimmt ist), d. h. die Nahwirkungsdefinition der Entropie.

Da nun aber für einen stofflich geschlossenen Körper von Clausius (auf Grund der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art) nachgewiesen wurde, daß die nach (237) definierte Entropie bei umkehrbaren Vorgängen erhalten bleibt, bei nichtumkehrbaren Vorgängen aber wächst, das gleiche aber

auch für die nach (245) definierte Entropie gelten muß, so folgt, daß:

$$\int_{\tau} d\tau \frac{z}{T} \frac{\delta \rho}{\delta t} \cong 0. \quad (246)$$

Dieses Integral ist zu erstrecken über den ganzen von einem stofflich geschlossenen Körper erfüllten Raum  $\tau$ . Das Gleichheitszeichen gilt für umkehrbare, das Ungleichheitszeichen für nichtumkehrbare Prozesse. Man kann auch unter  $\frac{\delta \rho}{\delta t}$  virtuelle Fluxionen der Dichte verstehen, dann stellt (246) die Bedingung des Gleichgewichtes dar, beziehungsweise gibt das Ungleichheitszeichen die Richtung der eintretenden Veränderung an.

Die aus dem Entropieprinzip folgende Bedingung (246) hat an sich sehr wenig praktische Wichtigkeit, weil in einem einfachen, chemischer Veränderungen unfähigen und auch nicht kondensierbaren Stoffe, der auch keine elektrolytische Wanderung zeigt, Abweichungen von der Kontinuitätsgleichung nur durch Diffusion stattfinden können.

Die gleiche Überlegung liefert aber eine wichtige Bedingung nach Art von (246), wenn man Mischungen verschiedener Stoffe, welche chemisch aufeinander wirken oder Mischungen verschiedener Kondensationsstufen eines Stoffes betrachtet.

Jeder dieser  $x$  gemischten Stoffe hat eine partiale Entropie  $S_x$ , eine innere Energie  $U_x$ , einen Partialdruck  $P_x$  und die Dichte  $\rho_x$ . Es ist

$$S = \sum_x S_x, \quad U = \sum_x U_x, \quad P = \sum_x P_x. \quad (247)$$

Nun hängen die  $S_x$ ,  $U_x$ ,  $P_x$  von den  $\rho_x$  ab. Diese Partialdichten sind aber voneinander unabhängig und jede von ihnen kann eine andere Abweichung von der Kontinuitätsgleichung zeigen. Es müssen also in der Entropiegleichung dieser Mischung die sämtlichen körperlichen Fluxionen der Dichten  $\rho_x$  vorkommen und wenn wir alle diese Fluxionen bis auf eine beliebige Null setzen, so muß die Entropiegleichung die Form (245) annehmen.



Die allgemeine Entropiegleichung einer inhomogenen Mischung von  $x$  chemisch aufeinander wirkenden und kondensierbaren isotropen Stoffen lautet also:

$$T \frac{\delta S}{\delta t} + \sum_x z_x \frac{\delta}{\delta t} \rho_x = \frac{\delta}{\delta t} U + P \operatorname{div} v. \quad (248)$$

Befindet sich aber diese Mischung in einem stofflich abgeschlossenen Raume, so kann die Gesamtentropie wieder nach (237) definiert werden, woraus so wie oben folgt, daß

$$\int_V d\tau \sum_x \frac{z_x}{T} \frac{\delta \rho_x}{\delta t} \equiv 0. \quad (249)$$

Versteht man unter den  $\frac{\delta \rho_x}{\delta t}$  die aus dem geschlossenen Gleichungssysteme bei gegebenen Grenz- und Anfangsbedingungen folgenden Fluxionen, so muß (249) aus diesem Gleichungssystem zu deduzieren sein, wobei sich herausstellen muß, daß das Gleichheitszeichen für umkehrbare, das Ungleichheitszeichen für nichtumkehrbare Vorgänge gilt. Versteht man aber unter den  $\frac{\delta \rho_x}{\delta t}$  virtuelle Fluxionen, d. h. beliebig angenommene Fluxionen, die nur gewisse Bedingungen erfüllen, welche ihnen das Gleichungssystem auferlegt, dann gilt das Gleichheitszeichen für Gleichgewichtsfälle, beziehungsweise gibt das Ungleichheitszeichen die Richtung der eintretenden Veränderung an.

Da jede Dichteänderung eines Stoffes in einem unbewegten Medium eine körperliche Fluxion der Dichte desselben bewirkt, so treten bei der Bindung zweier Elemente  $i$  und  $j$  vier körperliche Fluxionen

$$\frac{\delta \rho_i}{\delta t}, \frac{\delta \rho_{ij}}{\delta t}, \frac{\delta \rho_{ji}}{\delta t}, \frac{\delta \rho_j}{\delta t}$$

auf. Dieselben hängen zwar einfach voneinander ab, aber sie erscheinen in den Gleichungen (248) und (249) mit den ganz verschiedenen thermodynamischen Potentialen  $z_i, z_{ij}, z_{ji}$  und  $z_j$  der vier Stoffe multipliziert, so daß die Gleichung (249) diesen Fluxionen eine sehr wichtige Bedingung auferlegt. Das gleiche

gilt für Kondensationsvorgänge, da die verschiedenen Kondensationsstufen eines Stoffes verschiedene thermodynamische Potentiale haben.

Die Gleichung (249) gilt auch für ganz inhomogene Mischungen, also um so mehr für die Wirkung heterogener, aneinandergrenzender Phasen. Da alle diese Fälle bereits recht vollkommen in thermodynamischer Beziehung aufgeklärt sind, so muß der wesentliche Inhalt der Gleichung (249) übereinstimmen mit den von Massieu, Gibbs und Helmholtz ausgebildeten thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen. Jedoch wurde die Gleichung (249) auf ganz anderem Wege gewonnen und hat eine allgemeinere Fassung, da sie auch für nicht isobarische und nicht isothermische Vorgänge gilt. Vgl. hierzu die Ausführungen von W. Voigt, Thermodynamik (1904), Bd. II, p. 5, 262, und von M. Planck, Thermodynamik (1905), p. 116, 224.

Um den Sinn der Gleichung (249) zu erläutern, wollen wir schließlich die bekanntesten Folgerungen aus dieser Gleichgewichtsbedingung, nämlich die Gibbs'sche Phasenregel und das Guldberg-Waage'sche Gesetz des Reaktionsgleichgewichtes hier beispielsweise anführen.

Man erkennt sofort aus (249) oder (246) und aus der Gleichung (37), welche die Erhaltung der Masse ausspricht, daß eine einzelne Komponente in einer gleichmäßig temperierten inhomogenen Mischung nur im Gleichgewichte sich befinden kann, wenn ihr thermodynamisches Potential nicht vom Ort abhängt. Sind  $n$  diskrete Phasen vorhanden, so legt dies dem thermodynamischen Potential jeder der  $k$  Komponenten ( $n-1$ ) Bedingungen auf. Zur Erfüllung derselben stehen in jeder der  $n$  Phasen ( $k-1$ ) voneinander unabhängige Konzentrationen zur Verfügung, hierzu kommt die Freiheit der Wahl von Druck und Temperatur, woraus die Gibbs'sche Regel folgt.

Um das Gesetz des Reaktionsgleichgewichtes zu berechnen, bezeichnen wir mit dem Index  $m$  jene der  $\alpha$  gemischten Stoffe, welche bei der chemischen Reaktion auftreten, und mit dem Index  $n$  jene, welche hierbei verschwinden. Die virtuellen Fluxionen  $\frac{\delta \rho_m}{\delta t}$ , beziehungsweise  $-\frac{\delta \rho_n}{\delta t}$  stehen notwendiger-

weise in dem Verhältnis der Äquivalentgewichte  $A_m$ , beziehungsweise  $A_n$ . Ist die Mischung homogen, so nimmt die Gleichung (249) die Form an:

$$\sum_m \frac{z_m}{T} A_m - \sum_n \frac{z_n}{T} A_n \cong 0. \quad (250)$$

Nun ist nach (242):

$$z_x = z'_x + R_x T \log \rho_x, \quad (251)$$

worin

$$z'_x = \frac{\partial}{\partial \rho_x} \left( \frac{1}{2} \eta_x \rho_x^2 \right) + c_{vx} T (1 - \log T) + R_x T$$

ein Wert ist, welcher für ideale Gase, für welche  $\eta_x = 0$  ist, nicht von den Konzentrationen  $\rho_x$  abhängt. Die sogenannte Wirkungsahl

$$\alpha_x = A_x R_x \quad (252)$$

charakterisiert das Verhältnis des Partialdruckes eines Stoffes in freiem, beziehungsweise gebundenem Zustande. Es folgt sonach aus (250) das Guldberg-Waage'sche Gesetz:

$$K \prod_n \rho_n^{\alpha_n} = \prod_m \rho_m^{\alpha_m}, \quad (253)$$

worin

$$\log K = \sum_m \frac{z'_m}{T} A_m - \sum_n \frac{z'_n}{T} A_n. \quad (254)$$

Die Gleichungen (248) und (249) gelten nur für Flüssigkeiten und Gase. Wenn wir jetzt an ihre Verallgemeinerung für feste Medien schreiten, so wird dabei die Eigenart der aus meinem Gleichungssystem folgenden Elastizitätstheorie gleich von Anfang an zur Geltung kommen müssen.

### LII. Entropiegleichung für allgemeine Medien.

Für ein ideales elastisches Medium hat die Nahewirkungsdefinition der Entropie, d. h. die Definition der körperlichen Fluxion der Entropie pro Volumseinheit  $S$  die Form

$$\vartheta : \frac{\delta}{\delta t} S = \frac{\delta}{\delta t} U + \Theta : \nabla ; \mathbf{v}. \quad (255)$$

Es ist nämlich  $-\Theta:\nabla;\mathbf{v}$  jener Teil der Arbeit der Spannungsdyaide  $\Theta$ , welcher sich nicht in Bewegungsenergie umsetzt (vgl. p. 406). Im übrigen entspricht (255) der Definitionsgleichung (237). Daß statt der thermischen Dyade  $\vartheta$  dort deren Skalar, die absolute Temperatur steht, ist ein ganz unwesentlicher Unterschied, da die Anisotropie der thermischen Dyade so gering ist, daß man sie experimentell nicht konstatieren kann. Der Allgemeinheit wegen wollen wir aber doch die Anisotropie der thermischen Dyade bei der Deduktion des Entropieprinzips aus dem geschlossenen Gleichungssystem berücksichtigen, sei es auch nur deshalb, um zu zeigen, daß hierdurch keine Schwierigkeiten eingeführt werden.

Hingegen ist die Anisotropie der elastischen Dyade  $\Psi_i$ , deren Skalar die Dichte  $P_i$  ist, sowie der chemischen Dyade  $\phi_{ij}$ , deren Skalar die Dichte  $\rho_{ij}$  ist, für mein Gleichungssystem charakteristisch (vgl. p. 417). Bezeichnen wir zur Abkürzung die ersten zwei Glieder der Dichtegleichungen als körperliche Fluxionen der Dyaden  $\Psi_i$ , beziehungsweise  $\phi_{ij}$ , d. h. führen wir folgende abkürzende und zweckmäßige Bezeichnungen ein:

$$\frac{\delta}{\delta t} \Psi_i \stackrel{a}{=} \frac{d}{dt} \Psi_i + r_i : \nabla, \mathbf{v}, \quad (256)$$

$$\frac{\delta}{\delta t} \phi_{ij} \stackrel{a}{=} \frac{d}{dt} \phi_{ij} + r_{ij} : \nabla, \mathbf{v}. \quad (257)$$

Dann ist für ideale elastische Medien nach Kapitel IX:

$$\frac{\delta}{\delta t} \Psi_i \stackrel{a}{=} 0, \quad \frac{\delta}{\delta t} \phi_{ij} \stackrel{a}{=} 0. \quad (258)$$

Wenn aber in dem allgemeinen Medium Diffusion oder Elektrolyse stattfindet, so ist die körperliche Fluxion der Dyade  $\Psi_i$  von Null verschieden und sobald in demselben chemische Vorgänge sich abspielen, ist die körperliche Fluxion der chemischen Dyaden  $\phi_{ij}$  von Null verschieden und alle diese Fluxionen müssen sonach in der Entropiegleichung auftreten, denn diese allgemeine Definition der körperlichen Fluxion der Entropie muß sich für ein isotropes Medium auf (248) reduzieren. Sie lautet also:

$$\vartheta: \frac{\delta}{\delta t} S + \sum_i \zeta_i: \frac{\delta}{\delta t} \Psi_i + \sum_i \sum_j \zeta_{ij}: \frac{\delta}{\delta t} \psi_{ij} = \\ = \frac{\delta}{\delta t} U + \Theta: \nabla; \mathbf{v}. \quad (259)$$

Hierin sind die  $\zeta_i, \zeta_{ij}$  dyadische Funktionen von  $\vartheta, \Psi_i$  und den  $\psi_{ij}$ , welche erst noch zu bestimmen sind.

Die Funktionen  $\zeta$  werden vollkommen bestimmt durch die Bedingung, daß die Entropie  $S$  eine Funktion der Variablen  $U, \Psi_i, \psi_{ij} \dots$  sein muß.

Schreiben wir die Gleichung (259) ausführlicher, wobei wir berücksichtigen, daß

$$\frac{\delta}{\delta t} S = \frac{d}{dt} S + S: \nabla; \mathbf{v}, \quad \frac{\delta}{\delta t} U = \frac{d}{dt} U + U: \nabla; \mathbf{v},$$

$$r_i: \nabla; \mathbf{v} = (r_i): \nabla; \mathbf{v},$$

worin nach (39):

$$(r_i) = \frac{\alpha}{\alpha + 3\beta} r_i + \frac{\beta}{\alpha + 3\beta} r_i: I$$

und wobei wir die in (256), (257) eingeführten Abkürzungen wieder auflassen, so ergibt sich:

$$\vartheta: \frac{d}{dt} S = \frac{d}{dt} U - \sum_i \zeta_i: \frac{d}{dt} \Psi_i - \sum_i \sum_j \zeta_{ij}: \frac{d}{dt} \psi_{ij} + \\ + \left( U + \Theta - \vartheta: S - \sum_i \zeta_i: (r_i) - \sum_i \sum_j \zeta_{ij}: (r_{ij}) \right): \nabla; \mathbf{v}. \quad (260)$$

Da die Entropie nicht explizit von der Geschwindigkeitsverteilung abhängen darf, so muß der Faktor von  $\nabla; \mathbf{v}$  verschwinden, was die Beziehung ergibt:

$$\sum_i \zeta_i: (r_i) + \sum_i \sum_j \zeta_{ij}: (r_{ij}) = U + \Theta - \vartheta: S. \quad (261)$$

Da wieder die Entropiedefinition (255), wenn man sie auf den ganzen von dem betrachteten Vorgang eingenommenen Raum  $\tau$  bezieht, richtig ist, so folgt aus (259):

$$\int_{\tau} d\tau \left( \sum_i \zeta_i: \frac{\delta}{\delta t} \Psi_i + \sum_i \sum_j \zeta_{ij}: \frac{\delta}{\delta t} \psi_{ij} \right) \equiv 0. \quad (262)$$

Das Gleichheitszeichen gilt für umkehrbare Vorgänge und Gleichgewichtsfälle, die Ungleichung bestimmt die Richtung des Ablaufes nicht umkehrbarer Vorgänge. Diese Bedingung läßt sich nicht zerlegen, hingegen kann man die Gleichungen (260) und (261) in jeder anderen Beziehung als für jeden der  $\kappa$  in der Mischung vorhandenen Stoffe einzeln gültig ansehen. Man erhält hierdurch die allgemeine Form der Definition (243) der Partialentropie  $S_\kappa$  des Stoffes  $\kappa$ :

$$\vartheta : \frac{d}{dt} S_\kappa = \frac{d}{dt} U_\kappa - \zeta_\kappa : \frac{d}{dt} \phi_\kappa \quad (263)$$

und ferner den exakten Wert der Funktion  $\zeta_\kappa$ , welche man das dyadische thermodynamische Potential des Stoffes  $\kappa$  nennen kann:

$$\zeta_\kappa : (r_\kappa) = U_\kappa + \Theta_\kappa - \vartheta : S_\kappa \doteq U_\kappa + \Theta_\kappa - TS_\kappa. \quad (264)$$

Da die folgende Rechnung etwas komplizierter ist und ich auf die leichte Verständlichkeit derselben nicht gern verzichten möchte, so mögen alle folgenden Beziehungen nicht nur in der allgemeinen, meist tetradischen Form, sondern auch in der einfachen dyadischen Form mitgeteilt werden, welche man erhält, wenn man von der eventuellen Anisotropie der thermischen Dyade absieht.

Es handelt sich darum, die partiellen Differentialquotienten der Entropie nach den unabhängig Variablen  $\phi_\kappa$  und  $\vartheta$ , beziehungsweise  $T$  in passender Form darzustellen. Aus (263) ergibt sich unmittelbar

$$\vartheta : S_\kappa ; \frac{\partial}{\partial \vartheta} \stackrel{\vartheta}{=} \frac{\partial}{\partial \vartheta} U_\kappa \quad (265)$$

oder einfacher

$$T \frac{\partial}{\partial T} S_\kappa = \frac{\partial}{\partial T} U_\kappa ; \quad (265')$$

$$\vartheta : S_\kappa ; \frac{\partial}{\partial \phi_\kappa} \stackrel{\vartheta}{=} \frac{\partial}{\partial \phi_\kappa} U_\kappa - \zeta_\kappa. \quad (266)$$

Den letzteren Differentialquotienten brauchen wir aber noch in anderer Form. Differenzieren wir (265) nach  $\phi_\kappa$  und (266) nach  $\vartheta$ , wobei die in Kapitel II mitgeteilten Regeln für die

partielle Differentiation nach einer dyadischen Variablen zur Anwendung kommen, so ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \psi_x}; S_x\right) \frac{\partial}{\partial \vartheta} = \frac{\partial}{\partial \vartheta}; \zeta_x \quad (267)$$

oder einfacher

$$\left(\frac{\partial}{\partial \psi_x} S_x\right) \frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \zeta_x. \quad (267')$$

Nun ist aber nach (264) und (265), da  $r_x$  nicht von  $\vartheta$  abhängt [vgl. Kapitel VIII, Gleichung (36)]:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \vartheta}; \zeta_x\right) : (r_x) \frac{\partial}{\partial \vartheta} = \Theta_x - S_x \quad (268)$$

oder einfacher

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \zeta_x\right) : (r_x) \frac{\partial}{\partial T} = \Theta_x - S_x, \quad (268')$$

Aus (267) und (268) folgt endlich:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \psi_x}; S_x\right) : (r_x) \frac{\partial}{\partial \vartheta} = S_x - \frac{\partial}{\partial \vartheta}; \Theta_x \quad (269)$$

oder einfacher

$$\left(\frac{\partial}{\partial \psi_x} S_x\right) : (r_x) \frac{\partial}{\partial T} = S_x - \frac{\partial}{\partial T} \Theta_x. \quad (269')$$

Alle diese Beziehungen sind mit hinreichender Annäherung bekannt, jedoch besteht ein, wenn auch praktisch unmerklicher, so doch prinzipiell wichtiger Unterschied zwischen der Thermodynamik elastischer Medien nach meiner Theorie gegenüber der klassischen Thermodynamik (vgl. die diesbezügliche Bemerkung Kapitel IX, p. 417). Dies möge an der Beziehung (269') erläutert werden.

Trennen wir die elastische Dyade  $\Psi$  in ihren isotropen Teil  $P$  und in ihren skalarfreien Teil  $\Psi'$ , ebenso trennen wir die Spannungsdyade  $\Theta$  in den isotropen Druck  $P$  und in die Spannungsdyade  $\Theta'$  der reinen Deformation ohne Volumsänderung.

$$\begin{aligned} \Psi &= P + \Psi', & \Psi_s &= P, & \Psi'_s &= 0, \\ \Theta &= P + \Theta', & \Theta_s &= P, & \Theta'_s &= 0. \end{aligned}$$

Nehmen wir den isotropen Teil von (269'), so ergibt sich die bekannte Beziehung

$$\frac{\partial P}{\partial T} = S - P \frac{\partial S}{\partial P} = \frac{\partial \left( \frac{S}{P} \right)}{\partial \left( \frac{1}{P} \right)}.$$

In bezug auf isotrope Medien besteht kein Unterschied meiner Theorie gegen die früheren. Nehmen wir hingegen den anisotropen skalarfreien Teil von (269'), so ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial T} \Theta' = \left( \frac{\partial}{\partial \Psi'} S \right) : (r).$$

Nach Gleichung (55) ist mit hinreichender Annäherung:

$$\Psi' \doteq r : [\Phi]'$$

worin  $[\Phi]'$  der anisotrope, skalarfreie Teil der Deformationsdyade  $[\Phi]$  ist:

$$[\Phi]' \doteq \frac{1}{2} (\nabla ; u + u ; \nabla) - \frac{1}{3} \operatorname{div} u.$$

Hieraus folgt die in analytischer Form bekannte, jedoch nur mit Annäherung richtige Beziehung:

$$\frac{\partial}{\partial T} \Theta' \doteq \frac{\partial}{\partial [\Phi]'} S.$$

Diese Beziehung steht nämlich mit dem Entropieprinzip in nicht ganz exakter Übereinstimmung, während weiter unten gezeigt werden soll, daß diese Übereinstimmung für die Beziehung (269') exakt herstellbar ist.

Hieran wollen wir ein zweites Beispiel reihen, welches die andere Form (266) des partiellen Differentialquotienten der Entropie nach  $\phi_x$  anschaulich macht. Betrachten wir das Reaktionsgleichgewicht und verwenden die p. 515 eingeführten Bezeichnungen, so ist die gesamte Wärmetönung der Reaktion, wenn wir den skalaren Teil der Gleichungen (266) und (267) berücksichtigen:

$$Q = \sum_m A_m \frac{\partial U_m}{\partial \rho_m} - \sum_n A_n \frac{\partial U_n}{\partial \rho_n} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_m A_m \frac{z_m}{T} - \sum_n A_n \frac{z_n}{T} \right).$$



Nach (254) ist also, da  $(z_x - z'_x)$  der Temperatur proportional ist

$$\frac{\partial}{\partial T} \log K = -\frac{Q}{T^2}.$$

Dies ist die wichtige, von van't Hoff<sup>1</sup> erkannte Eigenschaft der Funktion  $K$ , welche die Abhängigkeit des Reaktionsgleichgewichtes von der Temperatur bestimmt.

Da wir nach (265), (266) und (269) die beiden partiellen Differentialquotienten der Entropie nach  $\vartheta$  und  $\phi_x$  kennen, so können wir nun daran gehen, die körperliche Fluxion der Entropie durch eine Gleichung darzustellen, welche nur die in den Grundgleichungen (III) und (VI $i$ ), (VI $ij$ ) vorkommenden Variablen enthält. Zunächst ist

$$\begin{aligned} \vartheta: \frac{d}{dt} S_x &= \frac{\partial}{\partial \vartheta} U_x: \frac{d\vartheta}{dt} + \left( \frac{\partial}{\partial \phi_x} U_x - \zeta_x \right): \frac{\delta \phi_x}{\delta t} - \\ &- \vartheta: \left( S_x - \frac{\partial}{\partial \vartheta}; \Theta_x \right): \nabla; \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (270)$$

Hierin wurden die Bezeichnungen (256), (257) wieder eingeführt. Da nun

$$S_x: \nabla; \mathbf{v} = S_x \operatorname{div} \mathbf{v},$$

so erhalten wir schließlich, wenn wir (270) über alle in der Mischung vorhandenen Stoffe summieren:

$$\begin{aligned} \vartheta: \frac{\delta}{\delta t} \dot{S} + \sum_i \zeta_i: \frac{\delta}{\delta t} \Psi_i + \sum_i \sum_j \zeta_{ij}: \frac{\delta}{\delta t} \phi_{ij} &= \\ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta}: \frac{d\vartheta}{dt} + \sum_i \frac{\partial U_i}{\partial \Psi_i}: \frac{\delta \Psi_i}{\delta t} + \sum_i \sum_j \frac{\partial U_{ij}}{\partial \phi_{ij}}: \frac{\delta \phi_{ij}}{\delta t} + \\ &+ \vartheta: \left( \frac{\partial}{\partial \vartheta}; \Theta \right): \nabla; \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (271)$$

Um sämtliche Resultate dieser Überlegungen zu vereinigen, führen wir endlich noch die Ungleichung (262) ein und erhalten als Schlußresultat:

<sup>1</sup> Van't Hoff, *Etudes de dynamique chimique* (1884).

$$\int_{\tau} d\tau \vartheta : \frac{\delta}{\delta t} S \cong \int_{\tau} d\tau \left( \frac{\partial U}{\partial \vartheta} : \frac{d\vartheta}{dt} + \sum_i \frac{\partial U_i}{\partial \Psi_i} : \frac{\delta \Psi_i}{\delta t} + \right. \\ \left. + \sum_i \sum_j \frac{\partial U_{ij}}{\partial \phi_{ij}} : \frac{\delta \phi_{ij}}{\delta t} + \vartheta : \left[ \frac{\partial}{\partial \vartheta} ; \Theta \right] : \nabla ; \mathbf{v} \right). \quad (272)$$

Diese Ungleichung gilt für nicht umkehrbare Vorgänge. Das Gleichheitszeichen gilt für umkehrbare Vorgänge und auch für die virtuellen Fluxionen im Gleichgewichtsfalle. Die Beziehung (272) gilt, wenn man die Entropie so definiert, daß sie als Funktion der unabhängig Variablen  $\vartheta, \Psi_i, \phi_{ij} \dots$  erscheint, welche nicht explizit von der Geschwindigkeitsverteilung abhängt, welche für stofflich geschlossene Körper, beziehungsweise für einen thermodynamisch geschlossenen Raum mit der nach Clausius definierten Entropie zusammenfällt.

### LIII. Deduktion des Prinzips der Erhaltung, beziehungsweise Vermehrung der Entropie.

Es soll nun nachgewiesen werden, daß mein Gleichungssystem mit dem Entropieprinzip in exakter Übereinstimmung steht, welches aussagt, daß die durch (259) als Funktion der realen Variablen bestimmte Entropie  $S$  bei umkehrbaren Vorgängen erhalten bleibt, während ihr Raumintegral bei nicht umkehrbaren Vorgängen ansteigt.

Um die Gleichung, welche dieses Prinzip ausspricht, zu deduzieren, multiplizieren wir die Gleichungen (VI $\tau$ ) mit  $\varphi_i$ , die Gleichungen (VI $ij$ ) und (III) mit  $I$ : und addieren die sämtlichen so erhaltenen skalaren Gleichungen. So ergibt sich:

$$C : \frac{d\vartheta}{dt} + \Theta'' : \nabla ; \mathbf{v} + \sum_i \varphi_i : \frac{\delta \Psi_i}{\delta t} + \sum_i \sum_j \varphi_{ij} : \frac{\delta \phi_{ij}}{\delta t} = \\ = -\vartheta : \nabla ; f \gamma_0 \mathbf{e} + \vartheta : \nabla \times \sum_x (h_x \bar{\mathbf{e}}_x + h'_x \bar{\boldsymbol{\mu}}_x) + \\ + \mathbf{e} \cdot \gamma_0 \cdot \mathbf{e} + \sum_x (\zeta_x \bar{\mathbf{e}}_x : \bar{\mathbf{e}}_x + \zeta'_x \bar{\boldsymbol{\mu}}_x : \bar{\boldsymbol{\mu}}_x + \gamma_x \bar{\boldsymbol{\tau}}_x : \bar{\boldsymbol{\tau}}_x + \gamma'_x \bar{\boldsymbol{\zeta}}_x : \bar{\boldsymbol{\zeta}}_x + K \phi_x : \phi_x), \\ \dots (273)$$

Die Glieder der linken Seite dieser Gleichung können wir umgestalten, indem wir die von dem Energieprinzip geforderten Beziehungen (17) und (18) berücksichtigen, welche lauten:

$$C = \frac{\partial U}{\partial \vartheta}, \quad \varphi_i = \frac{\partial U_i}{\partial \Psi_i}, \quad \varphi_{ij} = \frac{\partial U_{ij}}{\partial \phi_{ij}}. \quad (274)$$

Endlich führen wir als eine Bedingung, welche das Entropieprinzip dem Koeffizienten  $\Theta''$  der Wärmegleichung (III) auferlegt, die Beziehung ein:

$$\Theta'' = \vartheta : \frac{\partial}{\partial \vartheta} ; \Theta \quad (275)$$

oder einfacher

$$\Theta'' = T \frac{\partial \Theta}{\partial T}. \quad (275')$$

Wir können diese Bedingung sehr einfach erfüllen, wenn wir voraussetzen, daß die letzten zwei Glieder des Ausdruckes (29) für die Spannungsdyaide nicht von der Temperatur abhängen:

$$0 = \frac{\partial}{\partial \vartheta} ; (\varphi_x : r_x - W_x) = \frac{\partial}{\partial \vartheta} ; \left( \frac{\partial U_x}{\partial \phi_x} : r_x - W_x \right).$$

Hieraus folgt allerdings nach (269) und (265), wie man leicht berechnet, daß dann die Zustandsgleichung der Entropie fordert, daß die Spannungsdyaide linear von der Temperatur abhängt, dies kann man aber gern akzeptieren, vielleicht wird man sogar prinzipiell fordern wollen, daß die Spannungsdyaide eine eindeutige Funktion der Temperatur ist. Dies vorausgesetzt, fordert (275) nichts als daß die Materialkonstanten der Gleichung (29) und (30), welche die stofflichen Spannungen mitbestimmen, die Bedingungen erfüllen:

$$\begin{aligned} m_x &= \bar{m}_x + \vartheta : \frac{\partial (m_x - \bar{m}_x)}{\partial \vartheta}, \\ m'_x &= \bar{m}'_x + \vartheta : \frac{\partial (m'_x - \bar{m}'_x)}{\partial \vartheta}, \\ n_x &= \bar{n}_x + \vartheta : \frac{\partial (n_x - \bar{n}_x)}{\partial \vartheta}, \\ n'_x &= \bar{n}'_x + \vartheta : \frac{\partial (n'_x - \bar{n}'_x)}{\partial \vartheta}. \end{aligned} \quad (276)$$

Führt man die Werte (274) und (275) in die linke Seite der Gleichung (273) ein, so nimmt dieselbe genau die Gestalt der rechten Seite der Gleichung (271) an und wir erhalten somit nach (259):

$$\vartheta^{-1} \cdot \left( \frac{\delta U}{\delta t} + \Theta : \nabla ; \mathbf{v} \right) = -\operatorname{div} \mathfrak{S} + J. \quad (277)$$

Legt man den Koeffizienten der Dichtegleichungen (VI*i*), (VI*ij*) die Bedingung (262) auf, die sich einfach formulieren läßt und welche sie wohl erfüllen können, da diese Gleichungen im Gleichgewichtsfalle sehr reduziert sind, während im allgemeinen Falle die Bedingung (262) nur die Richtung der eintretenden Veränderungen bestimmt und dieses im Einklange mit den direkten Angaben der Gleichungen (VI), so kann man statt (271) auch (272) verwenden und erhält unmittelbar aus (273):

$$\int_{\tau} d\tau \frac{\delta}{\delta t} S \equiv \int_{\tau} d\tau (-\operatorname{div} \mathfrak{S} + J). \quad (278)$$

Hierin ist

$$\mathfrak{S} \equiv f \gamma_0 \mathbf{e} - \sum_x (h_x \bar{\mathbf{e}}_x + h'_x \bar{\boldsymbol{\mu}}_x) \times I \quad (279)$$

ein Vektor, welcher der Entropiefluß genannt werden möge, da seine negative Divergenz nach (277) oder (278) ein Ansteigen der Entropie des betreffenden Volumelements bewirkt. Da dieser Entropiefluß durch (279) als Funktion der realen Variablen gegeben ist, verschwindet derselbe an der Oberfläche eines thermodynamisch abgeschlossenen Raumes  $\tau$  und es ergibt sich sonach aus (278), daß das Raumintegral der Entropie  $S$  über einen thermodynamisch abgeschlossenen Raum bei durchaus umkehrbaren Vorgängen erhalten bleibt.

Der Einfluß der nichtumkehrbaren Vorgänge macht sich geltend einerseits in der Ungleichung (262), andererseits und hauptsächlich aber in dem Werte:

$$J = \vartheta^{-1} \cdot \left( \mathbf{e} \cdot \gamma_0 \cdot \mathbf{e} + \sum_x (\varrho \bar{\mathbf{e}}_x : \bar{\mathbf{e}}_x + \varrho' \bar{\boldsymbol{\mu}}_x : \bar{\boldsymbol{\mu}}_x + \gamma \bar{\boldsymbol{\gamma}}_x : \bar{\boldsymbol{\gamma}}_x + \gamma' \bar{\mathbf{c}}_x : \bar{\mathbf{c}}_x + K \phi_x : \phi_x) \right) \quad (280)$$

der Gleichungen (277) und (278), welcher eine, insofern die Materialkonstanten  $\gamma_0$ ,  $\zeta$ ,  $\zeta'$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma'$ ,  $K$  positiv sind, wesentlich positive Größe ist. Dieselbe vereinigt die quadratischen Verwandlungsglieder, welche nach p. 410 und Kapitel XVII die nichtumkehrbaren Wärmeproduktionen bestimmen. Es folgt somit nach (277), daß die nach Clausius definierte Entropie  $S$  in jedem Volumelement, in welchem nichtumkehrbare Wärmeentwicklungen stattfinden, ansteigt.

Nach Kapitel XL findet auch bei der Wärmeleitung in elektrischen Isolatoren eine nichtumkehrbare Wärmeentwicklung statt, welche nach Gleichung (174) durch dieselben quadratischen Verwandlungsglieder  $\zeta \bar{e}_x : \bar{e}_x + \zeta' \bar{\mu}_x : \bar{\mu}_x$  bestimmt wird, welche nach Kapitel XVII die nichtumkehrbare Wärmeproduktion bei der Reibung, magnetischen Hysteresis und bei der Absorption elektrischer Strahlen in elektrischen Isolatoren bestimmen, welche letztere durch die Dämpfung der kohärenten dielektrischen Schwingungen dieser Strahlen verursacht wird.

Das in dem Werte  $J$  auftretende quadratische Verwandlungsglied  $\epsilon \cdot \gamma_0 \cdot \epsilon$  bestimmt die nichtumkehrbaren Wärmeproduktionen im elektrischen Felde und in leitungsfähigen Medien, also besonders die Joule'sche Stromwärme. Aber auch bei dem Thomseffekt, insbesondere aber bei der Wärmeleitung in Metallen, findet eine durch dieses quadratische Glied bestimmte nichtumkehrbare Wärmeentwicklung statt [siehe (148) und Kapitel XLIII].

Endlich bestimmt das quadratische Verwandlungsglied  $K \phi_x : \phi_x$  die nichtumkehrbare spontane Wärmeproduktion, welche in Kapitel L berechnet wurde.

Die Materialkonstanten  $\gamma_0$  und  $K$  sind wesentlich positiv. Die Dämpfungskonstanten  $\zeta$ ,  $\zeta'$ ,  $\gamma$  und  $\gamma'$  können aber bei sehr hoher Temperatur negativ werden, was die Ursache der Temperaturemission des Lichtes ist (siehe diese Sitzungsber., Bd. CXVII, p. 427 f. und p. 468 f.). In glühenden Körpern kann also  $J$  negativ sein, d. h. es muß nach (278) zufolge der Ausstrahlung die Entropie des strahlenden Körpers abnehmen, was ganz richtig ist. In den gleichzeitig bestrahlten Körpern, welche die Strahlung absorbieren, da ihre Dämpfungskonstanten  $\zeta$ ,  $\zeta'$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma'$  positiv sind, nimmt aber die Entropie gleich-

zeitig zu, und zwar um einen notwendig größeren Betrag, wie sogleich bewiesen werden soll. Der Wärmekonsum bei der Emission des Lichtes sowohl, als die Wärmeproduktion bei der Absorption sind zusammengenommen in dem thermodynamisch geschlossenen Raume  $\tau$  gleich Null. Es ist also:

$$\int_{\tau} d\tau \left( \epsilon \cdot \gamma_0 \cdot \epsilon + \sum_x \zeta \bar{\epsilon}_x \cdot \bar{\epsilon}_x + \zeta' \bar{\mu}_x \cdot \bar{\mu}_x + \gamma \bar{\gamma}_x \cdot \bar{\gamma}_x + \gamma' \bar{\xi}_x \cdot \bar{\xi}_x + K \psi_x \cdot \psi_x \right) = \int_{\tau} d\tau \vartheta \cdot J = 0.$$

Wenn nun die Konstanten  $\zeta$   $\zeta'$   $\gamma$   $\gamma'$  nur langsamer mit der Temperatur steigen, als der genauen Proportionalität entsprechen würde, so folgt schon, daß

$$\int_{\tau} d\tau J > 0 \text{ für } \vartheta > I, \quad (281)$$

daß also die Entropie des ganzen von der Strahlung erfüllten Raumes ansteigen muß. Dieses Anwachsen der Entropie des Strahlungsfeldes findet um so rascher statt, als die Dämpfungskonstanten  $\zeta$   $\zeta'$   $\gamma$   $\gamma'$  nicht nur nicht mit der Temperatur wachsen, sondern sogar bei steigender Temperatur sinken und bei hoher Temperatur negativ werden. Dies ist die Ursache der Emission und des Sinkens der Entropie des strahlenden Körpers, aber es ist gerade dieses Negativwerden der Dämpfungskonstanten auch die Ursache des um so rascheren Anwachsens der Entropie des ganzen von der Strahlung erfüllten Raumes.

Schließlich möge nochmals darauf hingewiesen werden, daß nach (24) die innere Energie  $U$  anders definiert wird als dies üblich ist. Der Unterschied tritt allerdings nur bei dem Vorhandensein eines elektromagnetischen Feldes hervor, ist aber an sich sehr groß. Es kommt aber nicht im mindesten auf den Wert der inneren Energie selbst, sondern nur auf den Wert der partiellen Differentialquotienten derselben nach der Temperatur und den Variablen  $\psi_x$  der Dichtegleichungen (VI) an, welche nach (17) und (18) in Übereinstimmung mit der klassischen Thermodynamik definiert sind als die Wärmekapazität  $C$ , beziehungsweise als die Gibbs'sche Potentiale  $\phi_x$ . Da nun aber der Wert der partiellen Differential-

quotienten von dem gewählten System der unabhängigen Variablen abhängt und nach meiner Theorie die elektrische und magnetische Feldstärke, nicht aber die Ladungen als unabhängig variabel betrachtet werden, so mußte gerade deshalb, damit die Wärmekapazität und die Gibbs'schen Potentiale den richtigen Wert erhalten, die innere Energie  $U$  anders definiert werden.

Endlich kann man fragen, warum das Entropieprinzip, welches doch alle Vorgänge beherrscht, schon aus einem Teile des geschlossenen Gleichungssystems, nämlich aus der Wärme-gleichung (III) und den Dichtegleichungen (VI*i*), (VI*ij*) abgeleitet werden kann, während bei der Ableitung des Energieprinzips alle Gleichungen des Systems herangezogen werden müssen. Wäre die Entropie eine allgemeine Funktion der realen Variablen, so müßte man wohl das ganze Gleichungssystem heranziehen. Die einfachere Annahme (270) ist zulässig, da nach der Clausius'schen Beweisführung von Anfang an und ganz allgemein folgt, daß die Entropie eine spezielle Funktion der realen Variablen ist, nämlich nach (263) und (264) eine Funktion von  $\vartheta$ ,  $\psi_x$ ,  $U$  und  $\Theta$ . Die übrigen realen Variablen kommen also nur insofern in Betracht, als sie implizit in  $U$  und  $\Theta$  enthalten sind.

Gleichung (278) spricht also das Entropieprinzip in der allgemeinsten Form aus, womit nachgewiesen ist, daß mein Gleichungssystem mit diesem Prinzip in exakter Übereinstimmung steht.

#### LIV. Strahlungs- und Entladungserscheinungen.

Die Strahlungs- und Entladungserscheinungen werden insbesondere durch die Koppelung der elektromagnetischen Gleichungen (II*a*) und (II*b*) mit den dielektrischen Gleichungen (IV*a*) und (IV*b*) und mit den metalektrischen Gleichungen (V*a*) und (V*b*) erklärt, welche bewirkt wird hauptsächlich durch die komplementären räumlichen Derivationen, wonach Inhomogenitäten des elektromagnetischen Feldes stoffliche Wirkungen und Inhomogenitäten des stofflichen Feldes elektromagnetische Wirkungen haben, nebenher aber auch noch durch die kleinen quadratischen Verwandlungsglieder, welche eine direkte Ver-

wandlung elektrischer in stoffliche Energie vermitteln. Die Theorie der Strahlungserscheinungen ist der wichtigste Teil meiner Theorie, die Form des Gleichungssystems, insbesondere der stofflichen Gleichungen (IV) und (V), wurde geradezu durch die Annahme der undulatorischen Natur aller Strahlungen bestimmt. Da deshalb die Strahlungserscheinungen schon in der früheren Mitteilung (diese Sitzungsber., Bd. CXVII, p. 379) sehr ausführlich behandelt wurden, können wir die Deduktion der aus dem Gleichungssystem (II), (IV), (V) folgenden Strahlungs- und Entladungserscheinungen auf eine spätere zweite Mitteilung verschieben. Das Gleichungssystem hat sich nach diesen Richtungen seit der zitierten Mitteilung beträchtlich vervollkommt, insbesondere durch die Ausbildung des Gleichungspaares (V), welches eine zweite stoffliche Eigenschwingung bestimmt, wodurch eine noch bessere Darstellung vieler Strahlungserscheinungen möglich ist.

---



## Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung . . . . .	385
<b>Erster Teil.</b>	
I. Reale Variable des Gleichungssystems . . . . .	386
II. Die Materialkonstanten. Partielle Differentiation nach unabhängigen dyadischen Variablen . . . . .	390
III. Aufstellung des geschlossenen Gleichungssystems . . . . .	395
<b>Zweiter Teil.</b>	
IV. Deduktion der Energiegleichung . . . . .	398
V.    >       >       >       (Fortsetzung) . . . . .	404
VI.   >       >       >       (Schluß) . . . . .	408
VII. Erhaltung der Bewegungsgröße und Flächensatz. Materialität der Spannungsdyade . . . . .	412
VIII. Prinzip der Erhaltung des Stoffes . . . . .	415
<b>Dritter Teil.</b>	
IX. Theorie der Elastizität . . . . .	416
X. Zustandsgleichung der Gase . . . . .	422
XI. Die stofflichen Variablen im langsam veränderlichen Felde . . . . .	424
XII. Theorie der Zähigkeit . . . . .	426
XIII. Elektrische und magnetische Kräfte . . . . .	427
XIV. Theorie der Oberflächenspannung . . . . .	430
XV. Theorie der Gravitation . . . . .	434
<b>Vierter Teil.</b>	
XVI. Einfluß der stofflichen Änderungen auf elektromagnetische Vorgänge . . . . .	441
XVII. Doppelbrechung deformierter Medien . . . . .	441
XVIII. Die Deformationsströme . . . . .	443
XIX. Ausgleich der freien magnetischen Ladungen . . . . .	446
XX. Die Faraday'sche Induktion in bewegten Medien . . . . .	449
XXI. Unipolarinduktion und Rowland'scher Versuch . . . . .	452
XXII. Reibungselektrisierung und Piezoelektrisierung . . . . .	452
XXIII. Haften der elektrischen Ladungen an der Materie . . . . .	453
XXIV. Leitfähigkeit des Wismuts im magnetischen Felde . . . . .	456

	Seite
XXV. Abhängigkeit des diamagnetischen Koeffizienten von der magnetischen Feldstärke . . . . .	458
XXVI. Remanenter Magnetismus . . . . .	459
XXVII. Hall'scher Effekt . . . . .	460
 Fünfter Teil.	
XXVIII. Bedeutung der chemischen Variablen $\psi_{ij}$ . . . . .	462
XXIX. Oszillatorische chemische Vorgänge . . . . .	463
XXX. Konstanz der gewichtsprozentischen Zusammensetzung der Verbindungen . . . . .	466
XXXI. Gay-Lussac-Avogadro'sches Gesetz . . . . .	467
XXXII. Chemische Massenwirkung. Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	469
XXXIII. Dimerisierung. Kondensation. Erstarren . . . . .	471
XXXIV. Theorie der photochemischen Erscheinungen . . . . .	474
XXXV. Elektrolyse und Hittorf'sche Überführung . . . . .	476
XXXVI. Theorie der Diffusion . . . . .	480
XXXVII. Elektromotorische Wirkung der Kreuzgefälle . . . . .	481
XXXVIII. Elektromotorische Wirkung der Konzentrationsgefälle . . . . .	483
XXXIX. Elektrolytische Diffusion . . . . .	485
 Sechster Teil.	
XL. Wärmeleitung in elektrisch nichtleitenden Medien . . . . .	486
XLI. Ettingshausen-Nernst'scher Effekt . . . . .	489
XLII. Thermoelektromotorische Wirkungen . . . . .	489
XLIII. Wärmeleitung in Metallen . . . . .	491
XLIV. Joule'sche Stromwärme . . . . .	492
XLV. Peltiereffekt . . . . .	493
XLVI. Thomseffekt . . . . .	493
XLVII. Wärmeproduktion in zähen Flüssigkeiten . . . . .	496
XLVIII. Chemische Wärmeproduktion . . . . .	499
XLIX. Poisson'sches Gesetz. Thomson-Joule'sche Abkühlung . . . . .	502
L. Energetische Stabilität des Sonnensystems . . . . .	505
 Siebenter Teil.	
LI. Aufstellung der Entropiegleichung für isotrope Medien . . . . .	509
LII. Entropiegleichung für allgemeine Medien . . . . .	515
LIII. Deduktion des Prinzips der Erhaltung, beziehungsweise Vermehrung der Entropie . . . . .	522
LIV. Strahlungs- und Entladungserscheinungen . . . . .	527