Die Abhängigkeit des Wärmeleitungscoefficienten der Luft von der Temperatur.

Von Egon Müller.

Einleitung.

Vor der Begründung der kinetischen Gastheorie waren nur wenige experimentelle Untersuchungen über die innere Reibung und die Wärmeleitung in Gasen unternommen worden, und diese wenigen Untersuchungen waren rein qualitativer Natur. Erst die Gesetze, welche von J. C. Maxwell im Jahre 1860 und bald nach ihm von R. Clausius für die Coefficienten der inneren Reibung η und der Wärmeleitung k der Gase auf theoretischem Wege abgeleitet wurden, lenkten das allgemeine Interesse auf diese Erscheinungen und forderten zu einer experimentellen Prüfung derselben auf.

Maxwell ging aus von der Hypothese, welche in den Jahren 1856 und 1857 zuerst von Krönig¹) und Clausius²) ausgesprochen wurde und letzteren zur Begründung der kinetischen Gastheorie diente³), daß die Moleküle eines Gases sich verhalten wie vollkommen elastische, glatte, unendlich wenig deformirbare Kugeln, deren Durchmesser klein ist im Vergleich zu der durchschnittlichen Entfernung zweier Moleküle von einander. Ein jedes Molekül soll sich nach dieser Theorie unabhängig von seinen Nachbarmolekülen geradlinig mit großer Geschwindigkeit — von der Größenordnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in dem betreffenden Gase — bewegen und nur dann aus seiner Bahn abgelenkt werden, wenn es mit einem anderen Molekül oder mit der Wand des Gefäßes, in welches das Gas eingeschlossen ist, zum Zusammenstoß gelangt.

Es mögen z. B. in der Volumeneinheit n Molektile eines Gases enthalten sein, welches sich im Wärmegleichgewicht be-

¹⁾ Krönig, Pogg. Ann. Bd. 99, S. 315.

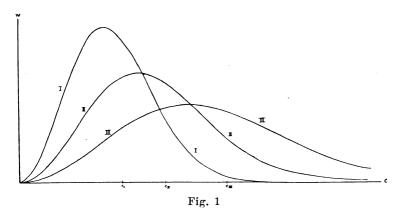
²⁾ Clausius, Pogg. Ann. Bd. 100, S. 353,

³⁾ Vgl. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. 2. Aufl. S. 10.

findet und keine sichtbaren Bewegungen ausführt. Von diesen n Molekülen müssen sich in jedem Augenblick in jeder beliebigen Richtung durchschnittlich gleich viele bewegen, dagegen wird der absolute Werth der Geschwindigkeit e für die verschiedenen Moleküle stets durch die Zusammenstöße verändert werden, so daß in jedem Augenblick sowohl Moleküle mit sehr großer, als auch solche mit sehr kleiner Geschwindigkeit neben einander vorhanden sein werden. Befindet sich das Gas vollkommen in Ruhe, und besitzt es überall gleiche Temperatur, so hat demnach jede Geschwindigkeit e unabhängig von deren Richtung eine bestimmte Wahrscheinlichkeit w, welche durch das "Maxwell'sche Geschwindigkeitsvertheilungsgesetz" bestimmt ist. Dasselbe heißt:

1)
$$\mathbf{w} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \mathbf{n} \, \mathfrak{p}^{\frac{3}{2}} \, \mathbf{c}^2 \, \mathbf{e}^{-\mathfrak{p} \, \mathbf{c}^2}$$

In dieser Gleichung bedeutet $\mathfrak p$ eine Größe, welche nur von der Masse eines Moleküls und von der Temperatur abhängt. Wird die Temperatur erhöht, so nehmen alle Geschwindigkeiten zu, und zwar derart, daß das arithmetische Mittel aus den Quadraten aller Geschwindigkeiten $\overline{\mathbf{c}}^2$ proportional der absoluten Temperatur T ist. In Figur 1 zeigen die drei Curven den Verlauf der durch



Gleichung 1 dargestellten Function, wenn n constant erhalten wird, paber so gewählt wird, daß die drei Curven I, II, III Temperaturen entsprechen, welche sich verhalten wie bzw. $\frac{1}{2}$: 1:2. Die Abscissen c_I c_{II} c_{III} bezeichnen jedesmal $\sqrt{\overline{c^2}}$ für die be-

treffende Temperatur. Entspricht z. B. Curve II der Temperatur 0°, so muß Curve I auf — 136,5° und Curve III auf + 273° bezogen werden.

Zwei Moleküle werden stets dann zum Zusammenstoß gelangen, wenn sich ihre Mittelpunkte bis auf eine Entfernung s genähert haben, welche gleich ist der Summe der Radien der beiden Moleküle. In diesem Augenblick wird die Richtung, in welcher sich die beiden Moleküle bewegten, geändert, und man nennt aus diesem Grunde s auch den Radius der Wirkungssphäre. Durch Rechnung kann die Länge des Weges gefunden werden, welchen durchschnittlich ein Molekül zurücklegen kann, ohne daß ein anderes Molekül eine Aenderung der Bewegungsrichtung bewirkt. Diese Strecke führt den Namen "mittlere Weglänge" und sei mit λ bezeichnet. Man findet:

$$\lambda = \mathfrak{a} \cdot \frac{1}{\pi \, \mathbf{s}^2 \, \mathbf{n}}$$

Der Factor a bezeichnet eine Zahl, welche wenig von $^3/_4$ verschieden ist. Die Gleichung 2 lehrt, daß solange s, der Radius der Wirkungssphäre, und n unverändert bleiben, die mittlere Weglänge stets denselben Werth besitzt. Die Zahl n der in der Volumeneinheit enthaltenen Moleküle ist proportional der Dichte d des Gases. Wir können demnach aus Gleichung 2 den Schluß ziehen, daß λ unabhängig von der Temperatur und umgekehrt proportional der Dichte ist.

Wir haben jetzt alle Größen kennen gelernt, von welchen der Coefficient der inneren Reibung nabhängt. Es ist:

$$\eta = \mathfrak{b} \, \mathrm{d} \, \lambda \, \mathbf{V} \, \overline{\overline{c^2}}$$

Für b darf angenähert $\frac{1}{3}$ gesetzt werden. Die mittlere Weglänge λ ist, wie wir sahen, umgekehrt proportional der Dichte d, also fällt d aus Gleichung 3 ganz heraus, und η muß für jede Dichte denselben Werth besitzen. $\overline{c^2}$ ist direct proportional der Temperatur T, also muß η mit steigender Temperatur zunehmen, und zwar proportional $T^{\frac{1}{2}}$.

Mit dem Coefficienten der inneren Reibung steht in sehr naher Beziehung der Coefficient der Wärmeleitung k. Bedeutet yt die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen, so ist

$$k = c \gamma_v \eta.$$

Der Factor c bedeutet hier eine Zahl, welche aus dem Maxwell'schen Geschwindigkeitsvertheilungsgesetz unter Berücksichtigung der hier beschriebenen Hypothesen von P. Neugebauer 1) berechnet wurde:

c = 1,6027.

Da γ_v nur sehr wenig von der Temperatur beeinflußt wird, wenigstens für Gase, deren Moleküle einen einfachen Bau besitzen, so muß k in genau derselben Weise von Dichte und Temperatur abhängen wie η .

Die in den Gleichungen 3 und 4 zum Ausdruck gebrachten Gesetze konnten nur unter der Voraussetzung abgeleitet werden, daß das Maxwell'sche Geschwindigkeitsvertheilungsgesetz auch dann noch gilt, wenn sich im Gase Vorgänge wie innere Reibung oder Wärmeleitung abspielen. Diese Voraussetzung ist sicher nicht erfüllt, wenigstens nicht in aller Strenge. Innere Reibung kann nur dann beobachtet werden, wenn das Gas sich nicht in Ruhe befindet, sondern wenn die verschiedenen Theile desselben mit verschiedener Geschwindigkeit strömen, und Wärme kann ein Gas nur dann leiten, wenn es sich nicht im Wärmegleichgewicht befindet, sondern wenn es an verschiedenen Stellen verschiedene Temperatur besitzt. Aus diesem Grunde sind die Formeln 3 und 4 nur als Näherungsformeln anzusehen²).

Der experimentellen Prüfung wurden also durch die kinetische Gastheorie folgende drei Gesetze vorgelegt:

- 1. Die Coefficienten der inneren Reibung η und der Wärmeleitung k sind unabhängig von der Dichte.
- 2. Die Coefficienten n und k sind der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional.
- 3. In Gleichung 4 hat der Coefficient c den Werth 1,6027 für alle Temperaturen.

Von diesen drei Gesetzen wurde nur das erste vollständig bestätigt. Die ältesten Versuche, welche die Unabhängigkeit des Coefficienten η von der Dichte zeigten, stammen von Graham, O. E. Meyer und Maxwell und wurden später wiederholt bestätigt3). Nur bei sehr kleinen Drucken wurden be-

O. E. Meyer, a. a. O. 2. Aufl. Mathem. Zusätze S. 128.
 Vergl. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie. I. Teil. § 14.

³⁾ Vgl. O. E. Meyer, a. a. O. § 77.

deutend kleinere Werthe für η gefunden, als nach dem ersten Gesetz zu erwarten wäre; allein es ist auch gelungen, ohne Zuhilfenahme einer neuen Hypothese diese Erscheinung aus unserer Theorie abzuleiten¹). Die experimentelle Bestätigung des ersten Gesetzes für den Coefficienten der Wärmeleitung k gelang zuerst im Jahre 1872 Kundt und Warburg²), und im Laufe der Jahre wurde wiederholt die Richtigkeit dieser Versuche nachgewiesen. Nur bei sehr kleinen Drucken zeigt sich auch hier eine Abweichung von unserem ersten Gesetz, die vor einigen Jahren durch Smoluchowski³) ohne Anwendung einer neuen Hypothese theoretisch erklärt wurde. Für sehr große Dichten besitzt das erste Gesetz auch keine Gültigkeit mehr, da dann die Moleküle so nahe an einander liegen, daß der Radius der Wirkungssphäre vergleichbar wird mit dem mittleren Abstand zweier Moleküle.

Das zweite Gesetz wurde durch die Erfahrung nicht bestätigt. Schon die ersten Versuche von Maxwell⁴) 1866 zeigten, daß der Coefficient der inneren Reibung η schneller mit der Temperatur T wächst, als es die Theorie verlangt, daß also η nicht proportional T_{γ}^{1} , sondern proportional einer anderen Potenz von T ist, deren Exponent α für Luft nahezu gleich 1 zu setzen ist. Spätere Versuche von O. E. Meyer⁵), Puluj⁶), v. Obermayer⁷) und Warburg⁸), welche in den Jahren 1873 bis 1877 unternommen wurden, führten zu dem Resultat, daß α für Luft etwa gleich $^{2}/_{4}$ zu setzen sei, während für Gase, welche in einem Molekül mehr als zwei Atome enthalten, sich α dem Werth 1 nähert. Ganz besonders auffallend erschien jedoch das Ergebniß, zu welchem die Versuche von E. Wiedemann⁹) 1876 führten, welcher nachwies, daß α selbst sich mit der Temperatur ändert und zwar mit

¹⁾ Vgl. O. E. Meyer, a. a. O. § 81 u. § 82.

²⁾ Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. Bd. 156 S. 177.

³⁾ M. Smoluchowski, Ritter von Smolen, Wied. Ann. Bd. 64, S. 101, 1898.

⁴⁾ Maxwell, Phil. Tr. Vol. 156, p. 249. Scient, Papers Vol. 2 p. 1.

⁵⁾ O. E. Meyer, Pogg. Ann. Bd. 148, S. 203, 1873.

⁶⁾ Puluj, Wiener Sitzungsber. 1874. Bd. 69, 2, S. 287; Bd. 70, 2, S. 243; 1876 Bd. 73, 2, S. 589.

⁷⁾ v. Obermayer, Wiener Sitzungsber, 1875, Bd. 71, 2, 8, 281; Bd. 73, 2, 8, 433; Carls Repert, 1876, Bd. 12, 8, 13; 1877, Bd. 13, 8, 130.

⁸⁾ Warburg, Pogg. Ann. Bd. 159, S. 403, 1876.

⁹⁾ E. Wiedemann, Arch. d. sc. phys. et nat. 1876 T. 56, p. 273.

steigender Temperatur abnimmt. Holmann 1) gelangte im Jahre 1877 zu demselben Resultat.

Eine Erklärung des schnellen Anwachsens des Reibungscoefficienten mit der Temperatur gelingt, sobald man annimmt, daß in Gleichung 3 nicht nur das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\overline{c^2}$, sondern auch die mittlere Weglänge λ mit steigender Temperatur zunimmt. Diese Annahme wird erfüllt, wenn der Radius s der Wirkungssphäre in Gleichung 2 bei hohen Temperaturen kleiner ist als bei tiefen, d. h. wenn sich die Mittelpunkte zweier Moleküle im Augenblick des Zusammenstoßes bei hohen Temperaturen durchschnittlich näher kommen als bei tiefen Temperaturen.

Um dieser Forderung der Erfahrung theoretisch zu genügen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen.

Maxwell²) betrachtete zu diesem Zwecke die Moleküle als materielle Punkte, welche sich mit einer Kraft abstoßen, welche umgekehrt proportional ist der fünften Potenz der Entfernung. Weder der Radius der Wirkungssphäre, noch die mittlere Weglänge können nach dieser Theorie streng definirt werden, dennoch können für die Coefficienten der inneren Reibung η und der Wärmeleitung k neue Werthe abgeleitet werden, aus denen sich ergibt, daß sowohl n wie k proportional der absoluten Temperatur zunehmen müssen, während in Gleichung 4 der Factor c den Werth 5/2 erhält3). Wenn auch einige Versuche zu Gunsten dieser neuen Anschauung sprachen, so wurden dieselben doch im Laufe der Zeit durch genauere ersetzt, welche auch von dieser Theorie beträchtliche Abweichungen aufweisen. Vor allem sind es die oben erwähnten Versuche von E. Wiedemann und Holmann, welche nach der Maxwell'schen Theorie keine Erklärung finden.

Andere Hypothesen, welche die Veränderlichkeit der Wirkungssphäre mit der Temperatur erklären sollten, stammen von Stefan*)

¹⁾ S. W. Holmann, Proceed. of the Amer. Acad. Boston 1877, Vol. 12, p. 41; 1885 Vol. 21, p. 1; Phil. Mag. 5. ser. Vol. 3 p. 81; Vol. 21 p. 199.

²⁾ Maxwell, Phil. Transact. 1866, Vol. 156, p. 257; 1867 Vol. 157 p. 51 Phil. Mag. 1868, 4, ser. Vol. 35 p. 133, Scient. Papers Vol. 2 p. 11 u. 29.

³⁾ L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie. I. Teil. S. 180.

⁴⁾ Stefan, Wiener Sitzungsber, 1872, Bd. 65, 2, S. 339.

1872, welcher sich die Molektile mit Aetherhtillen umgeben vorstellte, und von O. E. Meyer¹) 1873, welcher annahm, daß bei hohen Temperaturen das Gefüge der Molektile gelockert werde, was wenigstens bei zusammengesetzten Molektilen wahrscheinlich erscheint. Beide Annahmen führen zu dem Schluß, daß sich die Mittelpunkte zweier Molektile im Augenblick des Zusammenstoßes um so näher kommen müssen, je stärker der Stoß ist; daß also mit steigender Temperatur, wobei die kinetische Energie der Molektile zunimmt, der Radius der Wirkungssphäre abnehmen muß.

Auf einem wesentlich anderen Wege gelangte im Jahre 1893 W. Sutherland²) zu einer Erklärung für die Veränderlichkeit der mittleren Weglänge λ mit der Temperatur. Viele Erscheinungen in Gasen werden dadurch erklärt, daß zwischen den Molekülen anziehende Kräfte vorhanden sind. In der van der Waals'schen Theorie ist solchen Anziehungskräften eingehend Rechnung getragen. Sutherland ging nun aus von der Ueberlegung, daß diese Kräfte die Zahl der Zusammenstöße der Moleküle in der Zeiteinheit beeinflussen, denn sie können dann noch einen Zusammenstoß hervorrufen, wenn ohne Annahme solcher Kräfte zwei Molekule noch nahe an einander hätten vorbeifliegen können. Je geringer die durchschnittliche Geschwindigkeit der Molektile ist (d. h. je tiefer die Temperatur ist), um so mehr werden diese Anziehungskräfte die Zahl der Zusammenstöße der Moleküle vergrößern. Je größer aber diese Zahl ist, um so kleiner wird die mittlere Weglänge, und nach der Sutherland'schen Theorie folgt die Beziehung zwischen à und der absoluten Temperatur T. wenn in Gleichung 2 der Querschnitt der Wirkungssphäre n s2 ersetzt wird durch

$$\pi s^2 \cdot (1 + \frac{C}{T})$$

Durch die Größe C wird die angenommene Anziehungskraft gemessen. C ist unabhängig von der Temperatur und nur von der Natur des Gases abhängig. Wird nach dieser Theorie der Coefficient der inneren Reibung berechnet, so zeigt sich eine ausgezeichnete Uebereinstimmung mit der Erfahrung, sowohl mit den Versuchen von E. Wiedemann als auch mit den neuesten

¹⁾ O. E. Meyer, Pogg. Ann. Bd. 148, S. 233, 1873.

²⁾ W. Sutherland, Phil. Mag. 5, Ser. Vol. 36, p. 507, 1893.

Bestimmungen von P. Breitenbach¹). Die Gültigkeit der Gleichung 4 wird durch die Sutherland'sche Theorie nicht beeinflußt; c behält den Werth 1,6027.

Das auf S. 6 ausgesprochene zweite Gesetz verlangt weiter, daß der Coefficient der Wärmeleitung k in derselben Weise von der Temperatur abhängt, wie der Coefficient der inneren Reibung η . Die ersten experimentellen Untersuchungen hierüber stammen von Winkelmann 18762), welcher fand, daß k fast proportional der absoluten Temperatur ist. Zu einem ähnlichen Ergebniß führten 1888 auf einem ganz anderen Wege die Versuche von Schleiermacher³), welché jedoch später⁴) als nicht einwandfrei erkannt wurden. Diese Resultate entsprachen zwar nicht den Forderungen des zweiten Gesetzes, wie es sich aus der älteren Maxwell'schen Theoric ergab, aber sie lieferten eine schöne Bestätigung der neueren Maxwell'schen Theorie, welche auf S. 8 beschrieben ist. Im Jahre 1881 veröffentlichten fast gleichzeitig Christiansen⁵) und Graetz⁶) die Ergebnisse neuer Versuche, welche nach ganz verschiedenen Methoden unternommen waren und nahe übereinstimmend zeigten, daß der Coefficient der Wärmeleitung fast proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur ist, wie es die ältere Maxwell'sche Theorie verlangt. Diese sich so sehr widersprechenden Resultate der Versuche von Winkelmann einerseits und von Christiansen und Graetz andererseits forderten zu einer strengen Prüfung der verschiedenen Untersuchungsmethoden auf, welche in den Jahren 1883 bis 1891 hauptsächlich von Winkelmann?) ausgeführt wurde. Er wiederholte zu diesem Zwecke mit möglichst großer Sorgfalt sowohl seine eigenen Versuche, die er auch in etwas veränderter Form ausführte, als auch die Versuche von Christiansen und wies

P. Breitenbach, Wied. Ann. Bd. 67, S. 803, 1899; Ann. d. Phys. Bd. 5, S. 166, 1901.

²⁾ A. Winkelmann, Pogg. Ann. Bd. 157, S. 497, 1876.

³⁾ A. Schleiermacher, Wied. Ann. Bd. 34, S. 623.

⁴⁾ W. Eichhorn, Wied. Ann. Bd. 40, S. 697, 1890. — L. Graetz, Wied. Ann. Bd. 45, S. 298, 1892.

⁵⁾ C. Christiansen, Wied. Ann. Bd. 14, S. 23, 1881.

⁶⁾ L. Graetz, Wied. Ann. Bd. 14, S. 232, 1881.

⁷⁾ A. Winkelmann, Wied. Ann. Bd. 19, S. 649, 1883. — Bd. 29, S. 68, 1886. — Bd. 44, S. 177, 1891.

nach, daß die Graetz'schen Resultate nicht einwandfrei sind. Dennoch führten sowohl alle seine neueren experimentellen Untersuchungen als auch die, welche Eichhorn¹) nach der Winkelmann'schen Methode unternahm, zu Ergebnissen, welche wenig von den Graetz'schen Resultaten abweichen und zeigen, daß der Coefficient der Wärmeleitung etwas langsamer mit der Temperatur wächst als der Coefficient der inneren Reibung, und daß auch in Bezug auf Wärmeleitung weder die ältere, noch die neuere Maxwell'sche Theorie durch die Erfahrung bestätigt wird. In der neuesten Zeit untersuchte Eckerlein²) nach der Wärmeleitung bei sehr tiefen Temperaturen ändert, und gelangte zu dem Resultat. daß hier dieser Coefficient fast proportional der absoluten Temperatur ist. Dieses Verhalten würde ganz analog dem Verhalten des Coefficienten der inneren Reibung sein und zu Gunsten der Sutherland'schen Theorie sprechen.

Eine Entscheidung über die Gültigkeit des dritten Gesetzes (S. 6) ist bereits in dem Ergebniß der experimentellen Prüfung des zweiten Gesetzes enthalten. Es hat sich gezeigt, daß der Coefficient k in anderer Weise von der Temperatur abhängig ist als der Coefficient r_i ; ferner ändert sich erfahrungsgemäß die specifische Wärme bei constantem Volumen yr nur sehr wenig mit der Temperatur, es kann deshalb unmöglich in Gleichung 4 der Faktor c für alle Temperaturen denselben Werth besitzen. Eine genauere Prüfung des dritten Gesetzes ergibt sich an der Hand der absoluten Bestimmungen der Coefficienten i und k. Die Bestimmungen des Coefficienten der inneren Reibung führten auf verschiedenen Wegen zu nahe übereinstimmenden Ergebnissen; die neuesten Untersuchungen stammen von Breitenbach (vgl. die in dieser Arbeit eitirten Arbeiten). Die specifische Wärme bei constantem Volumen ist für eine große Reihe von Gasen ebenfalls mit gentigender Genauigkeit bekannt3): dagegen weisen die absoluten Bestimmungen des Coefficienten der Wärmeleitung noch immer große Abweichungen von einander

¹⁾ W. Eichhorn a. a O.

²⁾ P. A. Eckerlein, Ann. d. Phys. Bd. 3, S. 120, 1900.

³⁾ Siehe O. E. Meyer, "Die kinetische Theorie der Gase", 2. Aufl., S. 203, 1890.

auf¹). Es liegen aber alle beobachteten Werthe zwischen den Grezzen, welche man erhält, wenn man in Gleichung 4 c = 1,6027 (gemäß der älteren Maxwell'schen Theorie) und c = 2,5 (gemäß der neueren Maxwell'schenTheorie) setzt. Eine theoretische Erklärung hiefür wurde 1875 von Stefan, Boltzmann und 1877 von O. E. Meyer versucht; dieselbe beruht auf folgender Ueberlegung²).

Bei der Ableitung der Formel 4 blieb vollständig unberücksichtigt, daß die gesammte Energie, welche ein Gas besitzt, sich zusammensetzt aus der Energie E der fortschreitenden Bewegung der Moleküle (die translatorische Energie) und der Energie E, welche die Moleküle in Folge drehender oder schwingender Bewegungen besitzen (die intramolekulare Energie). Gleichung 4 wurde so abgeleitet, wie wenn & gleich Null wäre, was sicher bei Gasen, deren Moleküle aus mehr als einem Atom bestehen, nicht der Fall ist. Stefan, Boltzmann und O. E. Meyer zeigten nun, daß sich eine gute Uebereinstimmung der experimentell gefundenen Werthe von k mit den theoretisch abgeleiteten erzielen läßt, unter der Annahme, daß sich an der Uebertragung der Wärme diese beiden Energieformen verschieden stark betheiligen. Später, als genauere experimentelle Untersuchungen Fehlerquellen in den ältern Versuchsanordnungen aufdeckten, glaubte O. E Meyer³) alle Unterschiede zwischen den beobachteten theoretisch abgeleiteten Werthen von obachtungsfehler erklären zu dürfen und wies mit Recht auf die geringe Wahrscheinlichkeit hin, welche die eben beschriebene

¹⁾ Für Luft fanden für k. 105: Stefan 1872 5,58 Wien. Ber. Bd. 65,2 S. 45. A. Kundt u. E. Warburg 1875 4,92* 156, , 177. Pogg. Ann. 156, , 497. A. Winkelmann 1875 . . . 5,25 L. Graetz 1881 14, , 232. 4,80 Wied. 44, , 429. A. Winkelmann 1891 . . . 5,715** 48, , 180. A. Winkelmann 1893 . . . 5,68 E. Müller 1897 60, , 82. 5,6 Ann. d. Phys. " 3, , 120. P. A. Eckerlein 1900 . . . 4,677 *ber. v. Graetz a. a. O. 1881.

^{**}ber. v. Kutta, Wied. Ann. 54, S. 104, 1895.

²⁾ Vergl. O. E. Meyer a. a. 1. Aufl. S. 196, 1877.

³⁾ O. E. Meyer a. a. O. 2, Aufl. S. 286 u. 292, 1899.

Hypothese besitzt, wenn, wie es bei der Ableitung der Gleichung 4 der Fall ist, angenommen wird, daß sich die Gase im Wärmegleichgewicht befinden. In diesem Falle ist nämlich nach einem Fundamentalgesetz von Clausius das Verhältniß der beiden Energieformen E: & eine unveränderliche Constante und unter Berücksichtigung dieses Gesetzes gilt die Gleichung 4 auch für Gase, deren intramolekulare Energie von Null verschieden ist.

In der vorliegenden Arbeit werde ich zeigen, daß die Beobachtungsfehler in einzelnen Bestimmungen des Coefficienten
der Wärmeleitung nicht so groß sind wie sie von O. E. Meyer
angenommen wurden, sondern, daß aus einer Vergleichung der
sichersten experimentell bestimmten Werthe von k, η und γ_v folgt,
daß erfahrungsgemäß in Gleichung 4 für Luft zu setzen ist:

bei 0°
$$c = 1,94$$
 bei 100° $c = 1,82$ $\pm 0,02$

Die Abweichungen dieser Werthe von dem theoretisch geforderten c = 1,6027 sind nicht mehr so groß, wie es nach älteren Beobachtungen erschien, und lassen sich wohl dadurch erklären, daß, wie ich schon oben erwähnt habe, sich Gase, in welchen sich Vorgänge wie innere Reibung oder Wärmeleitung abspielen nicht vollständig im Wärmegleichgewicht befinden. Eine genauere Ableitung der Formeln für η und k würde sich auf eine genauere Berücksichtigung der Geschwindigkeitsvertheilung in den betreffenden Fällen gründen. Ist ferner das Wärmegleichgewicht kein vollständiges, so liegt die Vermuthung nahe, daß auch das Clausius'sche Gesetz von der Unveränderlichkeit des Verhältnisses E: & nicht mehr in aller Strenge gilt. Fälle, bei denen das Verhältniß E: E einen wesentlich anderen Werth besitzt als im Zustand des Wärmegleichgewichtes, kommen in der Natur häufig vor und geben nach E. Wiedemann¹) zu Luminescenzerscheinungen Anlaß, wie sie z. B. bei elektrischen Entladungen in Gasen auftreten. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß durch eine genauere Berechnung der Formeln für r und k unter Berücksichtigung der hier angegebenen Gesichtspunkte der ohnehin nicht große Unterschied zwischen den experimentell und theoretisch gefundenen Werthen für c sich noch weiter verringern läßt

¹⁾ E. Wiedemann, Wied. Ann. Bd. 37, S. 177, 1889.

Bevor in dem angegebenen Sinne die theoretische Ableitung der Formeln für die Coefficienten der inneren Reibung und Wärmeleitung weiter vervollkommnet ist, kann eine bessere Uebereinstimmung der Gleichung 4 mit der Erfahrung nur dann erwartet werden, wenn diese Gleichung an solchen Gasen experimentell geprüft wird, welche die Voraussetzungen, welche der Ableitung der Gleichung 4 zu Grunde lagen, besser erfüllen als die bis jetzt untersuchten.

Das Clausius'sche Gesetz von der Unveränderlichkeit des Verhältnisses E: & gilt sicher in aller Strenge für solche Gase, welche keine intramolekulare Energie besitzen. Für solche Gase muß nach der kinetischen Gastheorie das Verhältniß der specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen den Werth 1,66... besitzen, welcher experimentell für Metalldämpfe und in neuerer Zeit für die Gase Argon und Helium gefunden wurde. Die experimentelle Prüfung der Gleichung 4 würde sonach für diese Gase eine bessere Uebereinstimmung mit der Erfahrung erwarten lassen als für alle anderen Gase, für welche das Verhältniß der specifischen Wärmen einen anderen Werth besitzt.

Bestimmungen des Coefficienten der inneren Reibung wurden für Quecksilberdampf ausgeführt von S. Koch¹), für Argon von H. Schultze²). Bestimmungen des Coefficienten der Wärmeleitung, welche an Genauigkeit den Bestimmungen des Reibungscoefficienten etwa gleichkommen, mußten jedoch an der geringen Zuverlässigkeit der Untersuchungsmethoden scheitern.

In der vorliegenden Arbeit habe ich mir die Aufgabe gestellt, die Methode, welche zuerst Kundt und Warburg zur Bestimmung der Coefficienten der Würmeleitung in Gasen zur Anwendung gebracht haben, und welche ich für Versuche mit Argon besonders geeignet halte, mit möglichst grosser Sorgfalt auf ihre Verwendbarkeit zu absoluten und relativen Messungen zu prüfen und die Abhängigkeit des Coefficienten der Wärmeleitung der Luft von der Temperatur, welche nach dieser Methode noch nicht einwandfrei bestimmt wurde, mit möglichster Berücksichtigung aller Fehlerquellen von neuem zu messen.

¹⁾ S. Koch, Wied. Ann. Bd. 19, S. 857, 1883.

²⁾ H. Schultze, Ann. d. Phys., Bd. 5, S. 140, 1901.

Diese Methode besteht kurz in Folgendem:

In nebenstehender Fig. 2 ist T ein Thermometer, dessen Gefäß a von einer kugelförmigen Hülle H concentrisch umgeben

ist. Dieselbe ist in b mit dem Thermometer zusammengeschmolzen und durch das Rohr c mit einer Luftpumpe verbunden. Wird ein solcher Apparat etwa auf 1000 erwärmt und sodann durch schmelzendes Eis die Hülle II auf eonstante Temperatur gebracht, so kühlt sieh das Thermometer ab, und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche abhängig ist einerseits von der Wärmeleitfähigkeit des Thermometerstieles und dem Strahlungsvermögen des Glases, andererseits von dem Wärmeleitungsvermögen des die Hülle erfüllenden Gases. luste durch Convectionsströme seien durch passende Wahl des Druckes vermieden. Wird durch Evacuiren das Gas möglichst entfernt. und der Versuch wiederholt, so kühlt sich das Thermometer nur noch in Folge der beiden zuerst angeführten Ursachen, und zwar bedeu-

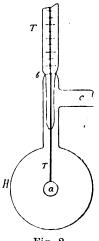


Fig. 2

tend langsamer ab. Aus zwei zusammengehörenden Versuchen läßt sich der Wärmeleitungscoefficient (W.C.) des Gases berechnen; die Abhängigkeit des W.C. von der Temperatur wird aus der Vergleichung zweier Versuche, welche in Bädern von verschiedener Temperatur angestellt wurden, ermittelt.

Da das Evacuiren der Apparate bis zu so tiefen Drucken. daß keine bemerkenswerthen Wärmemengen durch Leitung des Gases mehr übertragen werden, die Ueberwindung großer experimenteller Schwierigkeiten erfordert, so wurde von Winkelmann das Evacuiren bis zu den tiefsten Drucken auf folgendem Wege vermieden, welcher zum Vergleich hier kurz erwähnt sei:

Winkelmann bestimmte die Abkühlungsgeschwindigkeiten eines und desselben Thermometers in zwei Hüllen von verschiedenem Durchmesser. Da die Wärmemenge L, welche das Thermometer in Folge des Wärmeleitungsvermögens des Gases verliert, in bekannter Weise abhängig ist von dem Abstand der Hülle von der Thermometeroberfläche, die Wärmemenge S, welche dem Thermometer durch Strahlung und Einfluß des Stieles entzogen wird.

in beiden Versuchen als gleich angenommen wird, so läßt sich aus zwei zusammengehörenden Versuchen der W. C. des betreffenden Gases berechnen.

Die Genauigkeit der Bestimmung des W. C. wird dadurch wesentlich beeinträchtigt, daß die Wärmemengen L und S fast von gleicher Größenordnung sind. In beiden hier beschriebenen Methoden bildet die Combination von zwei getrennten Versuchen die Grundlage zur Berechnung des W. C. Es ist leicht einzusehen, daß die Genauigkeit, mit der der W. C. gefunden wird, um so größer ist, je beträchtlicher der Unterschied in den Abkühlungsgeschwindigkeiten des Thermometers bei diesen beiden Versuchen ist.

Ich halte die ursprüngliche Form der obigen Methode, welche ich zu meinen Versuchen benützte, zwar experimentell für schwieriger ausführbar als die Winkelmann'sche Form, die Resultate aber entschieden für sicherer, weil hier die Differenz der beiden zu messenden Abkühlungsgeschwindigkeiten am größten ist. Außerdem besitzt diese Form noch den Vortheil vor der Winkelmann'schen, daß, sobald die Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers in dem sorgfältig evacuirten Apparat bestimmt ist, zur Berechnung des W. C. eines Gases die Bestimmung von nur noch einer Abkühlungsgeschwindigkeit in dem mit dem betreffenden Gase erfüllten Apparat nothwendig ist, während nach der Winkelmann'schen Form die Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers in dem mit Gas erfüllten Apparat zweimal gemessen werden muß, um den W. C. des betreffenden Gases berechnen zu können. Mit Rücksicht auf die umständliche Herstellungsweise der Gase Argon und Helium werden zur Bestimmung des W. C. so geringe Gasmengen zur Verfügung stehen, daß die Anwendung der von Kundt und Warburg angegebenen Form der beschriebenen Methode sicher der Winkelmann'schen Form vorzuziehen ist.

§ 1. Theorie der Methode.

Zu irgend einer Zeit t möge die Thermometerkugel a (Fig. 2) vom Radius r die Temperatur 3 besitzen, während die Temperatur der Hülle H vom Radius R constant 0° sein soll. In der sehr kleinen Zeit dt kann der Wärmestrom von a nach H als stationär

betrachtet werden. Die isothermen Flächen, welche zwischen a und H liegen, sind concentrische Kugelflächen, deren Radien ϱ alle Werthe zwischen $\varrho = r$ und $\varrho = R$ besitzen.

Die Wärmemenge dQ, welche in der Zeit dt die Kugel a unter diesen Voraussetzungen verliert, setzt sich zusammen aus folgenden Theilen: \mathcal{A} dt, welches durch Leitung der Luft, Σ dt, das durch Strahlung der Kugeloberfläche, und Γ dt, das durch den Einfluß des Thermometerstieles hervorgerufen wird. Es ist also:

$$dQ = (A + \Sigma + \Gamma) dt$$
.

Wird der Kugel a die Wärmemenge dQ entzogen, so sinkt die Temperatur derselben um d9. Ist w der Wasserwerth der Kugel a, so ist:

5)
$$= \mathbf{w} \cdot \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} dt = (\mathcal{A} + \mathbf{\Sigma} + \mathbf{\Gamma}) dt$$

Wird der Apparat sehr tief evacuirt, so kann die Leitung der Luft vernachlässigt werden, \mathcal{A} wird gleich 0. Σ behält denselben Werth wie im lufterfüllten Raum, denn eine bei diesen Versuchen bemerkbare Absorption der Wärmestrahlen durch Luft findet nicht statt. Γ ändert im evacuirten Apparat seinen Werth, denn die Wärmemenge, welche die Oberfläche des Thermometerstieles abgibt, ist jetzt geringer. In diesem Fall ist also:

6)
$$-\mathbf{w} \frac{\partial \mathbf{9}}{\partial t} dt = (\mathbf{\Sigma} + \mathbf{\Gamma}') dt$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt, wenn die Größe — $\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial t}$, welche die Abkühlungsgeschwindigkeit darstellt, in Gl. 5 mit 1, in Gl. 6 mit s bezeichnet wird:

$$\mathbf{w} \ (\mathbf{l} - \mathbf{s}) = \mathbf{A} + (\mathbf{\Gamma} - \mathbf{\Gamma}')$$

 \mathcal{A} ist die Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch Leitung der Luft durch jede der isothermen Kugelflächen (ϱ) hindurchgeht, und hat den Werth:

$$A = k 4\pi \varrho^2 \frac{\delta \vartheta}{\delta \varrho},$$

wo k den W. C. der Luft bedeutet. Für $\varrho = r$ ist

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \theta}{\partial \rho} \end{pmatrix} \mathbf{r} = - \frac{\theta \mathbf{r}}{\mathbf{R} - \mathbf{r}} \frac{\mathbf{R}}{\mathbf{r}^2}$$

¹⁾ Vergl. E. Müller a. a. O. S. 86.

Also ergibt sich:

Die Differenz $(\mathbf{\Gamma} - \mathbf{\Gamma}')$ ist eine Correctionsgröße und kann nicht streng berechnet werden. $\mathbf{\Gamma}$ ist eine Function des W. C. und des Strahlungsvermögens des Glases und des W. C. der Luft (k). $\mathbf{\Gamma}'$ ist von k unabhängig. Die Differenz $(\mathbf{\Gamma} - \mathbf{\Gamma}')$ wird gleich 0, wenn $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ wird, und wächst, wenn k wächst. Wir wollen deshalb die, für dieses Correctionsglied erlaubte, Annahme machen, daß

$$(\Gamma - \Gamma') = k \cdot C$$

sei. Dann folgt aber sofort aus Gl. 7 und 8 die Dimension von C

$$C = \vartheta \cdot l$$
,

wo I eine unbekannte Länge bedeutet.

Aus Gl. 7 folgt nunmehr:

9)
$$k = w \frac{1-r}{\vartheta} \cdot \frac{R-r}{4\pi Rr - 1 (R-r)}$$

Zu einer ähnlichen Gleichung führt eine entsprechende Entwicklung für die Winkelmann'sche Form dieser Methode. Wird l_1 und R_1 bezw. l_2 und R_2 auf den Abkühlungsversuch in Hülle 1 bezw. Hülle 2 bezogen, so erhält man:

$$9^{\,a}) \qquad k = w \, \frac{l_1 - l_2}{\vartheta} \cdot \frac{(R_1 - r) \, (R_2 - r)}{4 \pi \, r^2 \, (R_2 - R_1) \, + \, l' \, (R_1 - r) \, (R_2 - r)}$$

I' hat hier eine entsprechende Bedeutung wie in Gleichung 9.

k ist von der Temperatur abhängig und bezieht sich in Gl. 9 wie früher bewiesen wurde¹), auf die mittlere Temperatur zwischen Thermometer auch Hall auch der G

Thermometer und Hülle, also auf $\frac{9}{2}$.

Die Gl. 9 eilt auch dann wenn

Die Gl. 9 gilt auch dann, wenn die Erwärmung des Apparates gemessen wird. In diesem Falle ändern l, s und 3 das Vorzeichen.

Wenn sich k zwischen den Temperaturen ϑ_0 und ϑ_1 linear ändert, so ergibt sich der Temperaturcoefficient (T.C.) γ aus der Gleichung:

$$k\theta_{1} = k\theta_{0} \cdot [1 + \gamma (\theta_{1} - \theta_{0})]$$

$$\gamma = \frac{k\theta_{1}}{\theta_{1} - \theta_{0}}$$

¹⁾ a. a. O. S. 87.

In dieser Gleichung tritt das Verhältniß der W. C. bei verschiedenen Temperaturen auf. Ist $k\theta_0$ und $k\theta_1$ nach Gl. 9 mit demselben Apparat bestimmt, so ist das Verhältniß dieser beiden Größen unabhängig von den Dimensionen des Apparates, denn durch die Ausdehnung mit der Temperatur ändern sich dieselben so wenig, daß das Resultat dadurch nicht merkbar beeinflußt wird. Folglich ist γ auch unabhängig von der uns unbekannten Größe 1 in Gl. 9 (bzw. 1' in Gl. 9a). Dagegen ist eine genaue Kenntniß des Wasserwerthes w bei verschiedenen Temperaturen zur Bestimmung von γ von sehr großer Wichtigkeit.

Die Gleichungen 9 und 10 führen uns zu dem Schluß, daß es gestattet ist, die hier beschriebene Methode anzuwenden zur Ermittelung von relativen W. C. und zur Bestimmung der T. C., aber nicht ohne Vernachlässigung der Größe 1, über deren Größe man gar kein Urtheil besitzt, zur Auffindung eines absoluten W. C. In Gl. 9 ist 3 die Temperatur der Oberfläche der Thermo-

In Gl. 9 ist 3 die Temperatur der Oberfläche der Thermometerkugel, während die mittlere Temperatur derselben abgelesen wird. Kühlt sich das Thermometer ab, so ist die mittlere Temperatur um a Grade höher als die Temperatur der Oberfläche.

Bei früheren Beobachtungen wurde ε vernachläßigt, indem man geltend machte, daß infolge der großen Wärmeleitfähigkeit des Quecksilbers und der geringen Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers stets an allen Stellen im Inneren der Thermometerkugel sehr nahe dieselbe Temperatur herrscht wie an der Oberfläche derselben, daß also ε sehr klein sein müsse. Ich will im Folgenden versuchen, die Größe ε angenähert zu berechnen unter den Annahmen, daß 1. die ganze Thermometerkugel nur aus Hg besteht, es bleibt also die dünne Glaswand unberücksichtigt, und daß 2. die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Temperatur an jeder Stelle der Thermometerkugel ändert, gleich groß ist').

¹⁾ Zur Rechtfertigung dieser Annahme diene folgende Ueberlegung: Wird die Oberfläche eines die Wärme leitenden Körpers, welcher zur Zeit t=0 an verschiedenen Stellen beliebige Temperatur 3 besaß, plötzlich auf constante Temperatur gebracht, (so daß also an der Oberfläche 3 t = 0 ist), so nehmen alle Stellen im Inneren des Körpers nach und nach die Temperatur der Oberfläche an, und nach Verlauf einiger

Die Temperatur ϑ , welche in einem Punkte im Inneren der Thermometerkugel herrscht, ist nur abhängig vom Abstand ϱ Zeit lassen sich mit keinen experimentellen Mitteln Temperaturunterschiede in dem Körper mehr nachweisen.

Wird an der Oberfläche die Temperatur ϑ nicht constant erhalten, sondern wird dafür gesorgt, daß sich die Temperatur der Oberfläche mit constanter Geschwindigkeit ändert, (daß also an der Oberfläche $\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial t^2} = 0$ ist), so ändern sich im Innern des Körpers infolge der Wärmeleitfähigkeit desselben an jeder Stelle die Temperaturen mit Geschwindigkeiten, welche, wie auch der Anfangszustand des Körpers gewesen sein mag, sich im Laufe der Zeit immer mehr dem Werth nähern, welchen $\frac{\partial \vartheta}{\partial t}$ an der Oberfläche besitzt. Die Temperatur im Inneren bleibt aber an jeder Stelle dauernd von der Temperatur der Oberfläche verschieden und kann für gegebene Fälle berechnet werden.

Ist an der Oberfläche nicht nur ϑ , sondern auch $\frac{\partial \vartheta}{\partial t}$ von der Zeit abhängig, während z. B. $\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial t^2}$ constant erhalten wird, so folgt aus einer ähnlichen Ueberlegung, daß sich nach Verlauf einiger Zeit, nachdem der Körper seinen Anfangszustand verlassen hat, in Folge der Wärmeleitfähigkeit des betreffenden Körpers ein Zustand in demselben ausbilden muß, in welchem im Inneren $\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial t^2}$ sehr nahe gleich dem Werth von $\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial t^2}$ an der Oberfläche ist, während sich sowohl ϑ als auch $\frac{\partial \vartheta}{\partial t}$ von Ort zu Ort im Inneren des Körpers ändern.

Für höhere Differentialquotienten der Temperatur nach der Zeit gelten ähnliche Betrachtungen.

Wenn ich zur Berechnung von ε annehme, daß $\frac{\partial \vartheta}{\partial t}$ überall im Inneren der Thermometerkugel constant ist, so ist dies nur dann erlaubt, wenn in dem Augenblick, in welchem das Thermometer abgelesen wird und an dieser Ablesung die Correction ε angebracht werden soll, erstens das Thermometer bereits so lange Zeit seinem Anfangszustand verlassen hat, daß derselbe die Temperaturvertheilung in der Kugel nicht mehr wesentlich beeinflußt, und zweitens, wenn $\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial t^2} = 0$ gesetzt werden darf. Die erste Bedingung ist bei allen meinen Versuchen sicher erfüllt und da ε nur eine Correctionsgröße ist, so darf auch die zweite Bedingung mit genügender Annäherung als erfüllt betrachtet werden. Der größte Werth, den $\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial t^2}$ annimmt, ist 0,0016 Centigr. \times Sec. $^{-2}$, mithin wenig von Null versieden.

dieses Punktes vom Kugelmittelpunkt und von der Zeit t. Es gilt also die bekannte Differentialgleichung:

11)
$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a^2 \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial \vartheta}{\partial \rho} \right)$$

Ist w der Wasserwerth der Thermometerkugel vom Radius r so ist $\frac{3 \text{ w}}{4 \pi \text{ r}^3} = \omega$ der Wasserwerth der Volumeneinheit. (Wird die Glaswand der Kugel vernachläßigt, so ist ω das Produet aus spec. Wärme \times Dichte des Hg.). Bedeutet ferner \varkappa den W. C. des Quecksilbers, so ist $a^2 = \frac{\varkappa}{\omega}$ zu setzen. Nach unserer

Annahme ist ferner $\frac{\partial \vartheta}{\partial t}$ unabhängig von ϱ . Wenn sich aber an allen Stellen im Inneren der Kugel die Temperatur gleich schnell ändert, so ändert sich die mittlere (ablesbare) Temperatur der Kugel mit derselben Geschwindigkeit, und wir können in Gleich. 11 für $\frac{\partial \vartheta}{\partial t}$ die experimentell bestimmbare Abkühlungsgeschwindig-

keit – g setzen. Gleich. 11 erhält jetzt die Form.

12)
$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \varrho^2} + \frac{2}{\varrho} \frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho} = -\frac{\omega}{\pi} g$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist bekannt und unabhängig von ϱ . Die Integration liefert:

13)
$$\vartheta = -\frac{\omega g}{6 z} \varrho^2 + \frac{A}{\varrho} + B$$

Die Integrationsconstanten A und B werden durch die Bedingungen bestimmt, daß im Kugelmittelpunkt die Temperatur einen endlichen Werth besitzen muß, und daß die Temperaturen $\mathcal F$ von der Temperatur der Kugeloberfläche an gerechnet werden sollen, daß also für $\varrho = r \ \mathcal F = 0$ ist. Dies liefert:

$$A = 0 \qquad B = \frac{\omega g}{6 \pi} r^2$$

folglich:

$$3 = \frac{\omega g}{6\pi} (r^2 - \varrho^2).$$

Zu demselben Resultat führt auch folgender, leichter zu übersehender Weg.

Im Inneren der Thermometerkugel vom Radius r sind die Flächen gleicher Temperatur concentrische Kugelflächen, deren Radien ϱ alle Werthe zwischen 0 und r besitzen. Die Wärmemenge, welche in der Zeit dt durch eine solche Fläche hindurch geht, ist:

dQ=
$$\mathbf{x} 4\pi \varrho^2 \frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho} dt$$
.

Diese Wärmeenge dQ strömt in die von dieser Fläche umschlossene Kugel und steigert deren Temperatur. Mit Rücksicht auf die angenommene Unabhängigkeit der Größe $\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} = -g$ von ϱ kann für dQ auch geschrieben werden:

16)
$$dQ = -\frac{4}{3} \pi \varrho^3 \omega g dt.$$

Aus den Gleichungen 15 und 16 folgt:

$$d\theta = -\frac{\omega}{3} \frac{g}{z} \varrho \, d\varrho.$$

Die Integration dieser Gleichung liefert unter der Bedingung, daß für $\varrho = r \vartheta = 0$ wird, die Gleichung 14.

Die sehr dünne Kugelschale, deren Radien ϱ und $\varrho+d\varrho$ sind, hat den Inhalt $dJ=4\pi\,\varrho^2\,d\varrho$ und die Temperatur ϑ , welche durch Gleich. 14 bestimmt ist. Wird das Product ϑ dJ über alle Werthe von ϱ von 0 bis r integriert und durch den Inhalt der Thermometerkugel $\frac{4}{3}\pi$ r³ dividirt, so ergibt sich die mittlere Temperatur ε der Thermometerkugel, (ε = abgelesene Temp. — Oberflächen-Temp.)

$$\varepsilon = \frac{3}{4\pi r^3} \cdot \int_0^r \frac{\omega}{6\pi} \frac{g}{\kappa} (r^2 - \varrho^2) 4\pi \varrho^2 d\varrho$$

$$\varepsilon = \frac{\omega}{24\pi} r^2 g.$$

Wird diese Formel angewendet auf Thermometer, welche aus Glas und Quecksilber bestehen, und werden alle in dieser Formel vorkommenden Größen in em, gr, sec., Centigraden gemessen, so ist angenähert $\omega = 0.46^{\circ}$), für Hg ist $\varkappa = 0.0189^{\circ}$),

¹⁾ F. Kohlrausch, Praktische Physik. 9. Aufl. S. 181.

²⁾ Tabellen von Laudolt und Börnstein S. 371.

also 24 z ebenfalls sehr nahe gleich 0,46, folglich erhält für Quecksilberthermometer Gleichung 18 die einfache Form

welche als Nährungsformel benützt werden darf, solange sich g nicht oder nur sehr langsam mit der Zeit ändert, und wenn der Einfluß des Anfangszustandes des Thermometers auf die Temperaturvertheilung im Inneren der Kugel vernachläßigt werden darf.

lst z. B. r = 0.6 cm, g = 0.3 Centigrade \times sec.⁻¹, so wird ungefähr $\varepsilon = 0.1^{\circ}$.

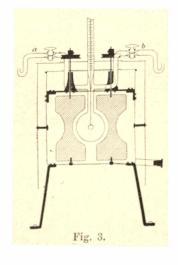
§ 2. Beschreibung der Apparate.

Die Apparate¹), welche zu meinen Messungen dienten, besaßen die in der Einleitung beschriebene Form (vgl. Fig. 2 S. 15) und waren aus Jenaer Normalglas 16¹¹¹ hergestellt. Sie hatten ungefähr folgende Dimensionen (cm, Centigrade):

App.	R.	${f r}$	Teilung d. Thermom.
I	6,5	0,75	v. 0° bis 60° u. v. 100° bis 160°
II	2,5	0,6	v. 0° bis 60° u. v. 100° bis 160°
III	6,5	0,6	v. 0° bis 100°.

Bei allen drei Apparaten waren die Thermometer, welche Stickstofffüllung besaßen, in die Hüllen eingeschmolzen und in halbe Grade getheilt, nur in der Nähe von 6° und 100° in 0.1°. Sie durften über 300° erhitzt werden.

Von der Hülle führten zwei Ansatzröhren a und b (Fig. 3), welche durch je einen Glashahn verschließbarwaren, einerseits zu einem offenen Hg-Manometer und von da zu einer Trockenvorlage, bestehend aus einem Rohr mit concentrirter Kalilauge, einem Rohr mit H₂SO₄ und zwei Röhren mit P₂O₅; andererseits zu einer Hg-Luftpumpe.



Dieselben wurden von der Firma F. O. R. Goetze in Leipzig mit vorzüglicher Sorgfalt ausgeführt.

Die Erwärmung geschah in einem Luftbade; es bestand aus einem Blechtopf, der mit Blechstücken zugedeckt war. Zur Abkühlung auf 0° benützte ich eine Vorrichtung, wie ich sie schon früher¹) beschrieben habe. Zur Abkühlung auf 100° diente nicht Wasserdampf, sondern siedendes Wasser, welches nothwendig ist, weil Wärme vom Apparat abgegeben wird. Die Einrichtung dieses Badesist ganz entsprechend der für das Bad von 0° und ist aus Fig. 3 ersichtlich. Der Hauptunterschied besteht darin, daß hier dafür Sorge getragen ist, daß die Stelle, an der das Thermometer mit der Hülle zusammengeschmolzen ist, von den Dümpfen des siedenden Wassers umgeben ist. Es ist dies nur eine Vorsichtsmaßregel, welche den Zweck hat, einer Fehlerquelle, welche hier einflußreicher sein kann als im Bade von 0°, vorzubeugen. Zur Verminderung der Wärmeabgabe nach außen wurde das innere (Kupfer)Gefäß im Abstande von 2 cm mit einem Mantel von Eisenblech umgeben. Der Deckel war ebenfalls doppelt. Damit die Einführung des Apparates in das siedende Wasser, dessen Temperatur durch ein kleines Thermometer ermittelt wurde, möglichst schnell geschehen konnte, wurde ein passender Ausschnitt im oberen Deckel lose durch ein Stück Kupferblech verschlossen, während das Oeffnen und Schließen des inneren Deckels durch 2 Klappen von außen erfolgte. Erst durch diese Einrichtung erreichte ich, daß beim Einführen des Apparates die Temperatur des Bades auf wenige Augenblicke um nur 0,2° bis 0,4° sank. Die Rührvorrichtungen wurden durch einen Heißluftmotor betrieben.

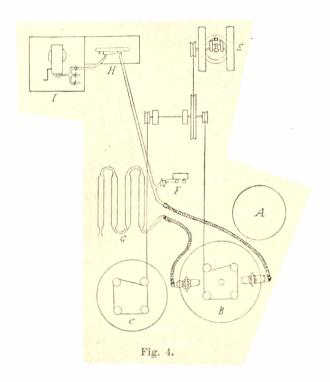
Eine Uebersicht über die ganze Versuchsanordnung gibt Fig. 4. A ist das Erwärmungsgefäß, B das Bad von 100° , C das Bad von 0° , E der Heißluftmotor, F das offene Hg-Manometer, G die Trockenvorlage, H eine Sprengel'sche und J eine Geißler'sche Luftpumpe.

Die Sprengel'sche Luftpumpe wurde nur zur feineren Regulirung der Drucke und zur Erreichung sehr guter Vacua verwendet.

Zur Messung der Abkühlungszeiten diente ein Taschenchronograph, welcher 0,2 Sec. anzeigte und öfter mit einer Normaluhr verglichen wurde. Anfangs- und Endzeit bestimmte ich

¹⁾ a. a. O. S. 90.

selbst, die Zwischenzeiten las ein Gehilfe auf ein von mir gegebenes Zeichen ab.



§ 3. Bestimmung der in Gl. 8 vorkommenden Größen.

1. Der Wasserwerth w des Thermometers wurde für jeden der drei Apparate, welche ich zu meinen Untersuchungen benützte, vor deren Fertigstellung wie folgt ermittelt.

Es wurde die Thermometerkugel mit einer 10 bis 12 cm langen Capillaren versehen, welche ca. 6 cm über der Kugel eine Marke trug, und so weit mit Hg gefüllt, daß sich bei 0° gerade alles Hg aus der Capillaren in die Kugel zusammengezogen hatte. Die Temperatur, bei welcher das Hg die Capillare bis zur Marke erfüllt, sei z. Die Capillare wird bei der Marke abgeschnitten und die Kugel mit und dann ohne Hgagewogen.

Auf diese Weise ergibt sich das Gewicht PHg des bei 00 in der Kugel enthaltenen Quecksilbers, aus dem mit Hilfe des bekannten Ausdehnungscoefficienten des Hg im Glase Pilg für andere Temperaturen gefunden werden kann.

Das Gewicht des in der Kugel enthaltenen Glases wurde auf zwei Wegen ermittelt.

- a) Aus PIIg wird das innere Volumen Vi des Thermometergefäßes berechnet und durch Bestimmung des Kugeldurchmessers mittels Mikrometerschraube das äußere Volumen Va. Ist s das spec. Gew. des Jenaer Normalglases 16 III, aus dem die Apparate gefertigt waren, so ist (Va - Vi) s das gesuchte Gewicht Pgl des Glases.
- b) Wird von dem Gewicht der leeren Kugel mit dem Stiel bis zur Marke das Gewicht des Stieles abgezogen, so ergibt sich ebenfalls Pgl. Das Gewicht des Stieles wird aus seinem Volumen berechnet, wobei sein äußeres durch Ausmessen, sein inneres durch die Ausdehnung des Hg bis zur Temperatur v bestimmt wird.

Die zu diesen Berechnungen benützten Constanten sind:

Der mittlere scheinbare Ausdehnungscoefficient des Hg im Glase 16^{1111}): $\alpha_m = 0.0001571$

Spec. Gewicht des Glases 16^{III} 2,585²)

- %, Wärme %, %, 0,1988 $^2)$ %, Gew. des Hg \langle s. Tabellen von Landolt und
- Wärme, " Börnstein S. 40 bezw. 321.

Die Bestimmungen der spec. Wärme des Hg von Winkelmann, Milthaler und Naccari weichen namentlich bei höheren Temperaturen beträchtlich von einander ab; es wurden daher alle 3 Werthe neben einander benützt

2. Im Folgenden sind die Constanten der drei Apparate zusammengestellt, nämlich die durch Wägung mit Wasser genau bestimmten Radien der Hüllen (R), die Radien der Thermometerkugel r und die Wasserwerthe w bei 09 und 1000 unter Benutzung der von Winkelmann, Milthaler und Naccari bestimmten spec. Wärme des Quecksilbers.

¹⁾ Abhandl. d. Physikal. Techn. Reichsanstalt I p. 104.

²⁾ Winkelmann, Wied. Ann. 49. p. 401. 1893.

Apparat I.

Apparat II.

Apparat III.

$$r = 0.584 \text{ cm}$$
 $R = 3.358 \text{ cm}$ $P_{g1} = 0.514$ $w \pm 0.0011 =$ 0.3845 0.3837 0.3846 8.464 100° 0.3744 0.3717 0.3758 8.333

Die Wasserwerthe für andere Temperaturen wurden entsprechend berechnet.

- 3. Die Temperaturen, welche die Thermometer anzeigen, müssen mit verschiedenen Correctionen versehen werden, welche sich ergeben: 1. aus dem zeitlichen Zurückbleiben der mittleren (abgelesenen) Temperatur gegenüber der Temperatur der Oberfläche der Thermometerkugel (die Berechnung dieser Correction s. S. 23). 2. durch Vergleichung mit einem Normalthermometer; 3. durch das langsame Steigen des Nullpunktes in Folge des andauernden Erhitzens; 4. durch die Temperatur des herausragenden Fadens; dieselbe wurde, soweit die Scala sichtbar war. gemessen, im Inneren der Hülle geschätzt: die Länge des Hg-Fadens im Inneren der Hülle hatte ich mir bei der Herstellung des Apparates für verschiedene Stellen in Centigraden angeben lassen; 5. dadurch, daß der Stand des Thermometers abhängig ist von dem Druck, welcher in der Hülle herrscht. Im Vacuum zeigten die Thermometer bis 0,8° zu tief.
- 4. Die Abkühlungsgeschwindigkeiten 1 bezw. s bestimmte ich nach einer graphischen Methode, welche ich an einem Beispiel erläutern will:

Die folgende Tabelle enthält die Zahlen, welche bei dem

Versuche mit Apparat I im Bade von 0° bei einem Druck von 15 mm Hg-Säule gewonnen wurden. (Vgl. Tabelle I S. 33). 9 bedeutet die von der Temperatur des Bades an gerechnete, abgelesene Temperatur des Thermometers, an welcher bereits alle Correctionen angebracht sind. t sind die zugehörenden corrigirten Abkühlungszeiten. d 9 bezw. d t bedeuten die Differenzen von je zwei auf einander folgenden Werthen (9_1-9_2) bezw. (t_2-t_1) . Das Verhältniß $\frac{d}{dt}$ gibt die Abkühlungsgeschwindigkeit 1 an, welche bei einer Temperatur 9', die zwischen 9_1 und 9_2 liegt, thatsächlich auftreten muß.

θ	d \vartheta	t	dt	$\frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}t}$	ϑ'
60,55 50,26 40,13 30,07 19,98 9,92	10,29 10,13 10,06 10,09 10,06	$\begin{array}{c c} 0\\ 77,1\\ 173,8\\ 303,8\\ 493,6\\ 840,9 \end{array}$	77,1 96,7 130,0 189,8 347,3	$ \begin{vmatrix} 0,1333 \\ 0,1045 \\ 0,0774 \\ 0,0532 \\ 0,0290 \end{vmatrix} $	55,4 45,2 35,0 24,8 14,4

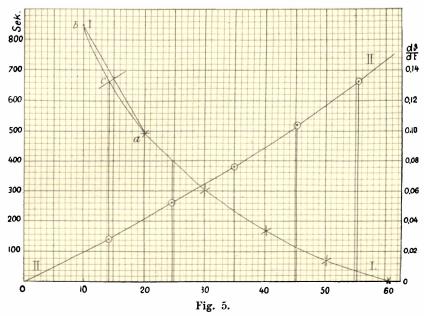
Die Temperatur ϑ ' wird graphisch ermittelt (Fig. 5). In großem Maßstabe werden als Abscissen die Temperaturen ϑ ($1^{\circ} = 10 \text{ mm}$), als Ordinaten die Zeiten t aufgetragen, wie dieselben in der vorstehenden Tabelle enthalten sind. Die so erhaltenen Punkte liefern die Curve I. Um das ϑ ' zu finden, welches z. B. zwischen 10° und 20° liegen muß, betrachtet man den Bogen ab als Kreisbogen und sucht den Schnittpunkt c der Mittelsenkrechten zur Strecke ab. In diesem Punkte besitzt die Curve I eine Tangente, welche parallel ist zur Richtung ab. Mithin bezieht sich $\frac{d\vartheta}{dt}$ zwischen 10° und 20° auf die Abscisse ϑ ' des Punktes c.

Die Curve II wird erhalten, wenn zu den Abseissen ϑ' die zugehörigen $\frac{d\vartheta}{dt}$, also die Abkühlungsgeschwindigkeiten laufgetragen werden. Aus der Curve II werden die Werthe von l für

die Temperaturen 10°, 20° etc. entnommen. In dem vorliegenden Beispiel wird gefunden:

ઝ	10°	200	30°	40^{0}	500	600
1	0,0201	0,0420	0,0661	0,0912	0,1180	0,1470

Der Quotient $\frac{1}{g}$ ist die Abkühlungsconstante, welche Winkelmann mit v bezeichnet.



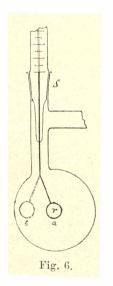
Die Fehlergrenzen, innerhalb welcher nach dieser Methode l und 3' gefunden werden können, sind wesentlich enger als die der unvermeidlichen Beobachtungsfehler. Ein wesentlicher Vortheil dieser Methode besteht darin, daß man an keine empirisch gefundene Gleichung zwischen l und 3' gebunden ist und während der ganzen Berechnung einen klaren Ueberblick über alle Beobachtungsfehler behält.

§ 4. Beobachtungen.

Ein Vorversuch mit dem in Fig. 6 abgebildeten Apparat sollte die Frage entscheiden, ob die Abkühlungszeit des Thermometers wesentlich dadurch beeinflußt werden kann, daß die Thermometerkugel nicht genau in der Mitte der Hülle steht. Durch Drehen des Thermometers im Schliffe S konnte die Kugel r von der Lage a in die Lage b gebracht werden. Der Durchmesser der Hülle war 6 cm, die Entfernung ab ca. 2 cm. Die Abkühlungszeit der Kugel r von 40° bis 10° war in der Lage b um nur 1,7°/°, kleiner als in Lage a. Da bei den in § 2 beschriebenen Apparaten die Thermometergefäße fast genau in der Mitte der Hüllen standen, ist also in dieser Beziehung kein wesentlicher Fehler zu erwarten.

Zur Bestimmung der Abkühlungsgeschwindigkeiten 1 und s wurden die Abkühlungszeiten von 10° zu 10° gemessen, und zwar wurden die Apparate I und II zuerst auf ca. 220° erhitzt und dann die Abkühlung von 160° bis 110° im siedenden Wasser und von 60° bis 10° im Eis beobachtet. Apparat III wurde auf 100° erhitzt, dann seine Abkühlung von 60° bis 10° im Eis und sodann die Erwärmung von 40° bis 90° im siedenden Wasser beobachtet.

Die Versuche begannen mit der Bestimmung von s. Zu dem Zweck mußte die Hülle so tief wie möglich evacuirt werden.



Dieses geschah, nachdem die Hähne des Apparates entfernt waren und derselbe mehrmals mit reinem Wasserstoff gefüllt worden war, durch eine Sprengel'sche Pumpe, die ich früher¹) beschrieben habe.

Der Apparat blieb ca. 14 Tage mit der Pumpe verbunden. Tagsüber wurde er auf 250° bis 300° erhitzt und evacuirt. Nachts kühlte er sich ab, und die Gasreste und Hg-Dampf diffundirten. Am Morgen konnte ich in der Regel beobachten, daß kleine Gasreste noch fortgeschafft wurden. Vier Stunden lang, bevor der Apparat durch Abschmelzen von der Pumpe getrennt wurde, brachte ich ein eingeschaltetes U-Rohr, welches P₂O₅ und Blattgold enthielt, durch eine Kältemischung auf — 20° zur Entfernung von Resten von Wasser- und Hg-Dampf. Als Kennzeichen für ein brauchbares Vacuum wurde die Unveränderlichkeit der Ab-

kühlungszeit nach Verlauf von mindestens 24 Stunden angesehen.

¹⁾ E. Müller, Wied. Ann. 65. p. 476. 1898.

Für Apparat I erhielt ich z. B.:

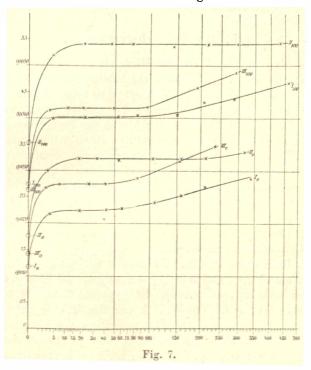
 Abkühlungszeit:
 160° bis 110°
 60° bis 10°

 Nach dem Auspumpen
 663,6 Sec.
 1608,2 Sec.

 1 Tag später . . . 662,4 "
 1605,6 "

 24 Tage später . . . 659,2 "
 1602,0 "

Apparat III konnte aus Zeitmangel nur 1 Tag mit der Pumpe verbunden bleiben; auch konnte für denselben die Haltbarkeit des Vacuums am nächsten Tage aus demselben Grunde



nicht geprüft werden. Bei der Berechnung zeigt sich in der That, daß sich bei dem ersten Versuch (Erwärmung von 40° bis 90°) etwas Luft von den Wänden losgelöst hat, und dadurch war bei dem Abkühlungsversuch das Vacuum nicht mehr genügend. Die Größe s wird dadurch zu groß gefunden, und zwar im vorliegenden Falle besonders bei dem zweiten Versuch, nämlich bei der Abkühlung.

Fig. 7 gibt einen Ueberblick über alle Versuche. Als Abscissen sind die Drucke p in mm Hg angegeben und zwar wurde \sqrt{p} linear aufgetragen. Die Ordinaten stellen die Ab-

kühlungsconstanten $\frac{1}{3}$ (bezw. $\frac{s}{3}$ für p = 0) dar. Für jede

Versuchsreihe ist der Mittelwerth eingetragen. Die Curve I_0 enthält die mit Apparat I im Bade von 0° erhaltenen Werte. Die anderen Curven sind entsprechend bezeichnet.

§ 5. Die Versuchsergebnisse.

Von den in Fig. 7 dargestellten Versuchen dürfen zur Berechnung des W. C. diejenigen nicht benützt werden, bei denen (bei höheren Drucken) ein Wärmeverlust des Thermometers durch Convectionsströme nachgewiesen werden kann, und diejenigen (bei niederen Drucken), bei denen der Smoluchowski'sche Temperatursprung bemerkbar auftritt. Nach Kundt und Warburg¹) sind in Fig. 7 die zur Berechnung verwendbaren Versuche durch solche Punkte dargestellt, in denen die Curven parallel der Abscissenachse laufen. In Tabelle I sind alle die Beobachtungen mitgetheilt, aus denen zur Bestimmung des W. C. nach § 3 die Größen 1 bezw. s berechnet wurden. An den Temperaturen 9 (Thermometer—Bad) und den Zeiten t sind alle nothwendigen Correctionen angebracht.

Zur Berechnung des W. C. dient die Gleichung 9 (S. 18), in welcher die Größe I gleich Null gesetzt wird. Ist diese Vernachlässigung erlaubt, so müssen die Apparate I und II übereinstimmende Werthe für den W. C. k und den T. C. γ liefern. Ist dagegen I für einen der Apparate wesentlich von 0 verschieden, so können mit beiden Apparaten nur für γ übereinstimmende Werthe gefunden werden, nicht aber für k. Die mit Apparat III gefundenen Werthe können nicht mit den anderen verglichen werden, weil, wie schon erwähnt, für diesen Apparat die Größe s nicht sieher bestimmt ist. Vielleicht wird dieser eine Versuch später einmal wiederholt. Ich theile deshalb auch die mit Apparat III gefundenen Zahlen mit.

¹⁾ Kundt und Warburg, Pogg. Ann. 156. p. 117. 1875.

Tabelle I. A. Temperatur des Bades 0°.

П	t	0	101.3	232.0	407.7	669,2	1159,6	0 11	0	54.4	123,4	216.7	353.7	609,4							
0	в	59.50	49.30	38.94	29,01	18.91	8,83	150	59.35	49,16	39,01	28.89	18.80	8,72							
1 Z	t	0	75.3	171.7	300,0	490.7	838,4	II 0	0	54.8	124.0	217.3	353.9	608,4	50 III	0	63.0	142.2	247.5	400.5	675,2
යෙ	в	60,45	50.24	40.13	30.07	19,98	9,92	100	59,35	49,16	39,01	28.89	18,90	8,82		60.88	50,67	40.50	30,32	20,23	10,01
5 I	t	0	77.1	173,8	303,8	493,6	840,9	11 0	0	54,7	124,9	218,4	357,4	611,1	III 0	0	62.8	142.0	247.5	399,9	675,2
15	в	60,55	50,26	40,13	30,02	19,98	9,92	5	59,45	49,26	39,11	28,99	18,90	8,82	3	88.09	50,67	40,50	30,32	20,23	10,01
1	t	0	139,9	320,7	564,3	927,6	1601,3	11 0						8,809			62,8	142,2	248.7	401,9	678,2
0	в	09'09	50,32	40,16	30,09	19,99	9,93	30	59,45	59,45 49,26 39,11	28,99	18,90	8,82	1	88,09	50,67	40,50	30,32	20,23	10,01	
1	t	0	140,1	320,5	565,3	980,2	1606,3	П									116,0	264,5	465,5	761,0	1360,5
0	9	09,09	50,32	40,16	80,08	19,99	9,93	15	59,45	49,26	39,11	58,99	18,90	8,82	0	60,93	50,71	40,53	30,34	20,25	10,02
1	t					931,4	1608,9	П	0	101,7	232,5	408,8	671,1	1161,9	11			122,4	215,1	852,9	607,2
p = 0	0	09,09	50,35	40,16	80,08	19,99	9,93	p = 0	59,50	49,30	39,14	29,01	18,91	8,83	p = 200	59,35	49,16	39,01	28,89	18,80	8,72

	— 116 —																												
	1 /	t	0	44,0	95,2	164,3	265,0	. 1	II (0	31,7	71,9	124,8	202,3	341,5	III	0	77,0	167,5	285,0	434,0	691,5							
	37	B	62,47	91,99	41,83	31,50	21,21	11,01	30	60,91	50,81	40,61	30,41	20,24	10,04	0	60,19	50,06	39,77	29,68	19,43	9,17							
	15 I	t	1	0	52,6	123,2	224,4	401,9	15 II	0	31,3	71,3	124,0	200,1	338,5	300 II	0	31,9	72,2	126,2	203,0	342,9							
		в		52,40	41,93	31,60	21,31	11,03		08'09	50,70	40,50	30,30	20,13	9,93	3(60,77	50,62	40,37	30,17	20,00	9,80							
Bades 10	1	t	0	41,9	95,0	165,0	265,9	442,5	II (0	48,1	109,5	191,3	8,808	523,5	II 0	0	31,9	72,2	125,8	203,0	342,9	100 111	0	45,6	102,4	173,0	270,7	438,3
ur des 1	က	в	62,19	51,85	41,73	31,40	21.21	11,01)	61,07	50,94	40,71	30,48	20,28	10,04	200	60,97	50,77	40,47	30,27	20,10	06'6	10	60,14	50,03	39,74	29,66	19,41	9,16
B. Temperatur des Bades 100%.	I	t	0	61,8	139,5	242,9	393.8	628,9	П	0	47,4	107,8	187,9	301,7	503,8	II.	0	31,9	72,0	125,4	202,6	342,3	III	0	47,6	104,2	175,6	273,7	441,1
I. B. T.	0	в	62,10.	51,71	41,43	31,28	21,08	10,88	0	61.89	51,77	41,55	31,33	21,14	10,91	150	66.09	50,79	40,49	30,29	20,12	9,92	50	60,14	50,02	39,74	29,66	19,41	9,16
Tabelle I.	I	t	0	61,4	139,1	243.1	394.6	662,7	FB	0	40,9	93,5	162,9	262,8	438,0	133	0	32,5	72,2	125,6	203,4	342,1	100	0	47,6	104,0	175,0	273,1	439,1
	0	в	61,86	51,57	41,39	31.14	20,94	10,74	104	62.07	51,79	41,63	31.40	21,12	10,92	100	60.87	50.77	40 57	30,37	20,20	10,00	30	60,14	50,05	39,74	29,66	19,41	9,16
	I	t	0	61,2	139,5	243.1	394.8	663,9	1	0	41.4	93.8	163.6	264.0	439,3	1-32	0	31.6	72,4	125,9	203,8	344,2	III	0	47,8	104,6	175,6	273,5	439,1
	0 = 0	8	61,86	51,53	41,31	31,05	90.84	10,64	99 = 0	62.87	52,49	42,03	31.50	21,31	11,11	02 = 0	61.01	50,81	40,51	30.31	20,14	9,94	0 = 10	60,15	50,03	39,75	29,67	19,45	9,17

In Tabelle II bedeutet f(Rr) den Factor $\frac{R-r}{4\pi R r}$ in Gleichung 9 (S. 18). (1=0), θ_1 die Temperatur des Thermometers, $\frac{1}{\theta}$ und $\frac{s}{\theta}$ die Mittelwerthe der Abkühlungsconstanten, welche aus allen in Tabelle I enthaltenen Versuchen gewonnen sind. $w\theta_1$, sind die Wasserwerthe der Thermometer bei der Temperatur θ_1 , und zwar sind die Mittelwerthe aus den in § 3 (S. 27) angegebenen Zahlen eingetragen. θ' ist die Temperatur, auf welche sich der W. C. k bezieht. γ ist der T. C.

Tabelle II.

App.		I		H	III							
f(R,r)	0,0	946	0,0	897	0,1126							
ϑ_1	35	135	35	135	35	65						
$\frac{1}{\vartheta} \cdot 10^3$	2,24	4,01	3,23	5,40	2,73	4,19						
$\frac{s}{\vartheta} \cdot 10^3$	1,19	2,73	1,70	3,50	1,43	2,64						
$\frac{1-s}{\vartheta} \cdot 10^3$	1,05	1,28	1,53	1,90	1,30	1,55						
$\mathbf{w}\theta_1$	0,593	0,577	0,367	0,356	0,381	0,378						
k·10 ⁵	5,89	6,99	5,04	6,07	5,58	6,60						
θ'	17,5	117,5	17,5	117,5	17,5	82,5						
γ	0,00	187	0,00	204	0,00)282						
Anm	. Die cur	siv gedruc	kten Zahle	n sind ung	enau. Vg	l. S. 31.						

Ein Vergleich der Werthe für k, die mit den Apparaten I und II gefunden wurden, lehrt unzweideutig, daß die Größe I in Gleichung 9 nicht vernachlässigt werden darf; denn daß es keine Beobachtungsfehler sind, welche die große Abweichung der Werthe für k von rund 15% hervorrufen, zeigt die gute Uebereinstimmung der Werthe für γ , die mit denselben Apparaten erhalten sind.

Das erste Resultat der vorstehenden Versuche heißt also: Die benützte Methode darf mit Glasapparaten nicht zu einer absoluten Bestimmung des W. C. benützt werden, weil für solche Apparate die Größe in Gleichung 9 (S. 18) nicht vernachlässigt werden darf.

Winkelmann¹) bestimmte nach der in der Einleitung erwähnten modificirten Methode den W. C. der Luft absolut, und zwar mit Metallapparaten, für welche, wie aus der Construction derselben leicht zu ersehen ist, I' sehr klein sein muß. Nach dem Resultat, welches ich soeben gewonnen habe, sind die Werthe des W.C., welche Winkelmann mit seinen Metallapparaten erhalten hat, von allen übrigen absoluten Bestimmungen die einzig zuverlässigen. Winkelmann fand im Mittel:

$$k_{6,1} = 5.76 \cdot 10^{-5}$$
.

Es soll noch die Genauigkeit erörtert werden, mit welcher der T. C. γ aus meinen Versuchen zu finden ist. Die Resultate der beiden Apparate weichen um 9% von einander ab. Diese Abweichung wird erklärt, wenn das Verhältniß der absoluten W. C. im Zähler der Gleichung 10 S. 18 einen Fehler von 0,9% enthält. Dieser Fehler von 0,9% ist zum Theil durch Beobachtungsfehler zu erklären, zum Theil durch die Annahme, daß die spec. Wärme des Glases sich nicht mit der Temperatur ändert. Messungen über die Abhängigkeit der spec. Wärme des Glases von der Temperatur liegen fast gar nicht vor, höchst wahrscheinlich nimmt aber dieselbe, namentlich bei höheren Temperaturen, schnell zu. Nimmt man an, daß die spec. Wärme des Glases von 35% bis 135% um 5% wächst, so nimmt der Werth von γ, der mit Apparat I erhalten wurde, um 2,6% zu, der mit Apparat II erhaltene nur um 2%, weil der letztere Apparat weniger Glas in der Thermometerkugel besitzt. Der Unterschied zwischen beiden Bestimmungen von γ beträgt dann nur mehr etwa 8%.

beiden Bestimmungen von γ beträgt dann nur mehr etwa 8%.

Von großem Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung von γ ist ferner die spec. Wärme des Hg. Mit Hilfe der auf S. 27 angegebenen drei Werthe für den Wasserwerth der einzelnen Thermometer ergeben sich für γ. 10³ folgende Zahlen:

Wink.	Milt.	Naccari	
App. I 1,88	1,81	1.92	
App. II 2,03	2,00	2.12	`

¹⁾ Winkelmann, Wied. Ann. 44. p. 429, 1891; 48. p. 180, 1893.

Man erkennt aus diesen Zahlen, daß die Ungenauigkeit in der Bestimmung der spec. Wärme des Hg auf die Bestimmung von γ einen Fehler von 6% überträgt.

Die Fehler in der Bestimmung der Abkühlungsgeschwindigkeiten betragen 0,2 bis 0,5%. Dabei ist es nothwendig, die Temperaturen auf 0,1° genau abzulesen. Diese Genauigkeit zu vergrößern bietet außerordentlich große technische Schwierig-keiten und hat keinen Zweck solange nicht die Abhängigkeit der spee. Wärme des Glases und des Hg von der Temperatur genauer bestimmt ist.

Der Unterschied in den Bestimmungen des T. C. hat also seine Ursache zum Theil in Beobachtungsfehlern, zum Theil in der ungenauen Bestimmung der spec. Wärme des Glases. Außerdem wird der T. C. dadurch um etwa 6º/o ungenau, daß die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Quecksilbers von der Temperatur nicht mit größerer Genauigkeit bekannt ist.

Diese letztere Fehlerquelle hat keinen Einfluß mehr, wenn das Verhältnis der W. C. zweier Gase bei derselben Temperatur bestimmt werden soll. Nach dem hier angewendeten Verfahren läßt sich diese Bestimmung auf $0.8^{\circ}/_{\circ}$ genau ausführen.

Wie auf S. 19 angegeben ist, gilt die Gleichung 10 auch für die Winkelmann'sche Form der hier benutzten Methode,

nach welcher von Winkelmann gefunden wurde $\gamma = 0.0019$.

Auf Grund der oben beschriebenen Versuche und der auf S. 26 u. 27 angegebenen Constanten kann ich für den T. C. folgenden Werth angeben:

$\gamma = 0.00196$.

Derselbe wird größer, sobald die Zunahme der spec. Wärme des Glases mit der Temperatur berücksichtigt wird. Die gute Uebereinstimmung dieser Zahl mit der von Winkel-

mann gefundenen liefert einen weiteren Beweis für die Verwendbarkeit der angewandten Methode.

Verbindet man dieses Resultat mit dem von Winkelmann gefundenen absoluten Werth des W. C., so findet man:

$$k = 5.69 \cdot 10^{-5} \cdot (1 + 1.96 \cdot 10^{-3})$$

Der Coefficient der Wärmeleitung nimmt für Luft mit steigender Temperatur zu. und zwar ist derselbe proportinal einer Potenz der absoluten Temperatur, deren Exponent $\alpha = 0.57$ zu setzen ist. Zur Prüfung der Giltigkeit der Gleichung 4 (S. 5) vergleichen wir dieses Resultat mit den neuesten Bestimmungen der specifischen Wärme bei constantem Volumen 1) und des Coefficienten der inneren Reibung der Luft 2).

	$\gamma_{ m v}\cdot 10^{\scriptscriptstyle 1}$	$\eta \cdot 10^4$	$\mathbf{k} \cdot 10^{5}$	С
O_{0}	1,680	1,733	5,69	1,94
1000	1,693	2,208	6,80	1,82

Durch den Fehler in der Bestimmung von k, welcher $1,3^{\circ}/_{\circ}$ beträgt und auf die Bestimmung von c übergeht, kann der Unterschied zwischen den experimentell gefundenen Werthen von c und dem theoretisch bestimmten c = 1,6027 nicht erklärt werden. Die Ungenauigkeiten in den Bestimmungen von $\gamma_{\rm v}$ und η reichen ebenfalls nicht aus, um eine Erklärung für diesen Unterschied zu liefern. Dieselbe ist also auf theoretischem Wege zu suchen. Auf S. 13 habe ich einen solchen Weg angedeutet.

Die vorstehenden Untersuchungen haben zu folgendem Ergebniß geführt:

- 1. Für Luft wächst der Coefficient der Wärmeleitung etwas langsamer mit der Temperatur als der Coefficient der inneren Reibung.
- 2. Der Unterschied zwischen den experimentell und theoretisch gefundenen Werthen von c kann durch Beobachtungsfehler nicht erklärt werden.
- 3. Sowohl theoretisch, wie experimentell wurde gezeigt, daß die benützte Methode nur zu relativen Messungen, aber nicht zu absoluten verwendet werden darf.

Erlangen, Physikalisches Institut, Juni 1901.

¹⁾ O. E. Meyer a. a. O. 2. Aufl. 1899, S. 293.

²⁾ P. Breitenbach, Ann. d. Phys., Bd. 5, S. 168, 1901.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen</u>

Jahr/Year: 1901-1903

Band/Volume: 33

Autor(en)/Author(s): Müller Egon

Artikel/Article: Die Abhängigkeit des Wärmeleitungscoefficienten

der Luft von der Temperatur. 85-120