

5. *Die äußere Reibung der Gase;* *von W. Gaede.*

Inhalt: 1. Einleitung. — 2. Vorversuche. — 3. Strömung des Wasserstoffs durch einen engen Spalt. — 4. Strömung eines Gasgemisches durch einen engen Spalt. — 5. Strömung von Wasserstoff und Stickstoff durch eine Kapillare bei sehr niederen Drucken. — 6. Einfluß der Gas-haut auf die Bewegung der Moleküle. — 7. Zusammenfassung.

1. Einleitung.

Nach der kinetischen Gastheorie ist die innere Reibung unabhängig vom Druck. Dieses Gesetz ist innerhalb eines großen Druckintervalles durch zahlreiche Experimente betätigt. Bei sehr niederen Drucken haben Kundt und Warburg¹⁾ nach der Schwingungsmethode bedeutende Abweichungen gefunden und diese auf Gleitung der Gase an der Wand zurückgeführt. Das gleiche Resultat fand Warburg²⁾ nach der Strömungsmethode in Röhren. Die äußere Reibung der Gase an der Wand nimmt mit sinkendem Drucke ab, so daß die Gase um so mehr an der Wand gleiten, je niedriger der Druck ist. H. Eger³⁾ glaubt seine nach der Stömungsmethode erhaltenen Beobachtungen auf eine Änderung der inneren Reibung bei niederem Druck zurückführen zu dürfen. J. L. Hogg⁴⁾ bestätigt mit seinen nach der Schwingungsmethode bei sehr niederen Drucken erhaltenen Resultaten die Beobachtungen von Kundt und Warburg. M. Knudsen⁵⁾ kommt auf theoretischem Wege dazu, für die äußere Reibung einen bestimmten

1) A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. 155. p. 337, 525. 1875.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 159. p. 399. 1876.

3) H. Eger, Ann. d. Phys. 27. p. 819. 1908.

4) J. L. Hogg, Philosophical Magazine p. 376. 1910.

5) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 28. p. 75. 1909.

Wert anzugeben und findet seine Theorie durch sorgfältige Beobachtungen bei sehr niederen Drucken bestätigt. Knudsen nimmt an, daß die Gasmoleküle von der festen Wand in einem Winkel reflektiert werden, der von der Einfallrichtung unabhängig ist. Die Schwärme von Molekülen breiten sich in absoluter Unordnung nach allen Richtungen aus, wie das Licht von einer glühenden Platte nach dem bekannten Kosinusetz. Nach dieser Theorie lassen sich nur die im äußersten Vakuum durch ein Rohr strömenden Gasmengen berechnen. Um die auch bei höheren Drucken durchströmenden Gasmengen angeben zu können, stellt Knudsen eine empirische Interpolationsformel auf. Die Konstanten in seiner Formel deutet er durch besondere molekulartheoretische Annahmen. M. v. Smoluchowski¹⁾ kritisiert die Knudsensche Theorie und weist darauf hin, daß dieselbe ein spezieller Fall der allgemeineren Maxwell'schen Theorie ist, nach welcher ein Teil f der Moleküle unabhängig vom Einfallswinkel ausgestrahlt wird. Der Teil $1 - f$ wird mit unveränderter Geschwindigkeit wie ein Lichtstrahl reflektiert. Für $f = 1$ geht die Maxwell'sche in die Knudsensche Theorie über. Außerdem ergänzt v. Smoluchowski die Knudsensche Theorie in einigen Punkten. Um dem Vorwurf zu entgegnen, daß der Quecksilberdampf des MacLeodschen Manometers das Resultat seiner Messungen beeinflussen haben könnte, führt Knudsen²⁾ einige Bestimmungen der Durchflußgeschwindigkeit mit einem Hitzdrahtmanometer aus. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß Knudsen und S. Weber³⁾, und Keehan⁴⁾ die äußere Reibung zwischen Kugeln und verdünnten Gasen untersucht haben.

2. Vorversuche.

Um einen Vergleich mit der Knudsenschen Interpolationsformel anstellen zu können, leitete ich eine Interpolationsformel auf hydrodynamischem Wege ab. Gleitet die der Wand

1) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 33. p. 1559. 1910.

2) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 35. p. 389. 1911.

3) M. Knudsen u. S. Weber, Ann. d. Phys. 36. p. 981. 1911.

4) L. Mc Keehan, Physik. Zeitschr. 12. p. 707. 1911.

benachbarte Gasschicht mit der Geschwindigkeit u auf der Wand, so bezeichnen wir die auf die Flächeneinheit in der Bewegungsrichtung ausgeübte Kraft durch εu , wobei ε der Koeffizient der äußeren Reibung ist. Diese Kraft muß gleich sein der vom strömenden Gas auf die äußerste Gasschicht übertragenen Kraft $-\eta (du/dx)$, wenn η der Koeffizient der inneren Reibung und x die Koordinate senkrecht zur Wand ist. Führen wir diese Gleichung unter Berücksichtigung des Boyleschen Gesetzes als Grenzbedingung in die Gleichungen für die Poisseuillesche Strömung ein, so erhalten wir:

$$(1) \quad p_0 v_0 = \frac{p_1 - p_2}{L} \frac{\pi R^4}{8 \eta} \frac{p_1 + p_2}{2} + \frac{\pi R^3}{2L} \int_{p_2}^{p_1} \frac{p}{\varepsilon} dp,$$

wenn v_0 das beim Druck p_0 gemessene, durch die Röhre vom Radius R und der Länge L per Sekunde hindurchströmende Volumen ist. p_1 und p_2 sind die an den Enden herrschenden Drucke.

Geben wir der Größe ε den Wert:

$$(2) \quad \varepsilon = \frac{3\sqrt{\pi \varrho_1}}{8\sqrt{2}} p = \vartheta p,$$

der den Knudsenschen Untersuchungen bei sehr niederen Gasdrucken entspricht, wenn ϱ_1 die auf den Druck einer Dyne pro Quadratcentimeter reduzierte, bei der herrschenden Temperatur bestehende Dichte des Gases in Grammen pro Kubikcentimeter ist, und setzen wir diesen Wert in Gleichung (1) ein, so erhalten wir:

$$(3) \quad G = \frac{p_0 v_0}{p_1 - p_2} = \frac{\pi R^4}{8L\eta} \frac{p_1 + p_2}{2} + \frac{4\sqrt{2\pi R^3}}{3\sqrt{\varrho_1} L} = a \frac{p_1 + p_2}{2} + b,$$

wenn G die per Sekunde pro Einheit der Druckdifferenz durch das Rohr strömende und durch das Produkt von Druck und Volumen gemessene Gasmenge ist, und wenn die Größen a und b zur Abkürzung eingeführt werden.

Knudsen gibt die Interpolationsformel:

$$(4) \quad G = \frac{\pi R^4}{8L\eta} \frac{p_1 + p_2}{2} + \frac{1 + c_1 p}{1 + c_2 p} \frac{4\sqrt{2\pi R^3}}{3\sqrt{\varrho_1} L}.$$

Die Gleichungen (3) und (4) sind nicht identisch, sondern unterscheiden sich durch den Faktor $(1 + c_1 p)/(1 + c_2 p)$. Bei sehr kleinen Drucken wird dieser Faktor gleich 1, so daß beide Gleichungen denselben Wert geben. Ebenso geben beide Gleichungen bei sehr großen Drucken gleiche Werte.

Nach Gleichung (3) müßte G mit kleiner werdendem Drucke linear abnehmen bis zum Grenzwert b . Nach den Versuchen von Knudsen dagegen nimmt G annähernd linear ab bis zu einem Minimalwert, und steigt dann bei immer kleiner werdenden Drucken bis zum Grenzwert b an, welchen Vorgang Gleichung (4) ausdrückt.

Knudsen erklärt sich das Entstehen des Minimums durch Zusammenstöße der Gasmoleküle untereinander. Er denkt sich die Gasmasse zerlegt in zwei Teile: in N und N_1 . Der Partialdruck des Gases N nehme von einem Ende der Röhre zum andern ab, während der Partialdruck des Gases N_1 überall konstant sei.

Er schreibt: „Die vom Druckfall hervorgebrachte Bewegungsgröße wird dann auf die Röhrenwand übertragen, teils direkt dadurch, daß Moleküle des ersteren Gases gegen die Wand stoßen, teils indirekt dadurch, daß Moleküle des ersteren Gases gegen Moleküle des letzteren Gases stoßen und diese dann wieder die empfangene Bewegungsgröße auf die Röhrenwand übertragen. Man kann also annehmen, daß die Gegenwart des letzteren Gases so wirken wird, als ob die Wandfläche der Strömungsröhre vergrößert worden wäre, was zur Folge hat, daß eine kleinere Menge des ersteren Gases in der Zeiteinheit durchschläuft.“

Nach der hydrodynamischen Betrachtungsweise ist es nicht möglich, hiermit das Minimum zu erklären. Nach derselben sind alle Faktoren, welche sich auf die Zusammenstöße der Moleküle innerhalb des strömenden Gases beziehen, in dem Glied a enthalten. Wenn sich nun auch a bei kleiner werdendem Drucke etwas ändern sollte, indem es größer oder kleiner wird, so ist es doch nicht möglich, hieraus ein Minimum zu konstruieren.

Die Erklärungsweise Knudsens erinnert sehr an den Diffusionswiderstand. Tatsächlich können wir uns das Auf-

treten des Minimums von G hydrodynamisch erklären, wenn wir uns unter dem Gas N_1 Wasserdampf vorstellen. Wasserdämpfe waren unter allen Umständen, auch bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd, in seiner Apparatur vorhanden. Durch den Diffusionswiderstand in Wasserdampf wird die Bewegung des Gases verzögert. Setzen wir wie üblich den Diffusionskoeffizienten umgekehrt proportional dem Totaldruck der vorhandenen Gase, so wird der Diffusionswiderstand bei kleineren Gasdrucken kleiner. Mit sinkendem Drucke wächst infolgedessen G . Das Entstehen des Minimums wäre damit erklärt.

Um diesen Einfluß der Wasserdämpfe zu prüfen, wiederholte ich die Versuche von Knudsen, indem ich das eine Mal die Apparate mit großer Sorgfalt durch Erhitzen trocknete, das andere Mal ohne Gegenwart von Trockenmitteln den Versuch mit dem feuchten Gas wiederholte. Im zweiten Fall erhielt ich ein viel stärkeres Minimum wie im ersten Fall.

Als einwandfreier Beweis schien mir indessen dieser Versuch doch nicht gelten zu dürfen, wenn man bedenkt, daß Scheel und Heuse¹⁾ gezeigt haben, daß die Gegenwart von Wasserdämpfen die Messungen mit dem MacLeod sehr fehlerhaft beeinflusst.²⁾ Es schien mir deshalb vorteilhaft, die Versuche in der Weise anzuordnen, daß das Minimum bei so hohen Drucken auftritt, daß der durch die noch vorhandenen Wasserdämpfe verursachte Diffusionswiderstand mit Sicherheit vernachlässigt werden kann, d. h. die Strömung durch sehr enge Gefäße zu untersuchen.

3. Strömung des Wasserstoffs durch einen engen Spalt.

Die Verwendung sehr enger Röhren hat den Übelstand, daß die Durchströmungszeiten praktisch zu groß werden. Die engsten von Knudsen verwendeten Röhren hatten einen Durch-

1) K. Scheel u. W. Heuse, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 11. p. 1. 1909.

2) Außerdem sei darauf hingewiesen, daß das Auftreten eines Minimums durch die Diffusion im Wasserdampf nicht erklärt wird, wenn man von der Stephanschen Diffusionsgleichung ausgeht.

messer von 0,06 mm und waren in größerer Anzahl zu einem Bündel vereinigt und parallel geschaltet.

Und bei noch engeren Dimensionen experimentell brauchbare Strömungszeiten zu erhalten, ließ ich das Gas durch einen Spalt zwischen parallelen Glasplatten fließen. Leiten wir für diesen Fall die hydrodynamische Gleichung unter Berücksichtigung der äußeren Reibung in ähnlicher Weise ab wie oben bei Röhren, so erhalten wir folgende Gleichung:

$$(5) \quad G = \frac{p_0 v_0}{p_1 - p_2} = \frac{h^3 b}{12 L \eta} \frac{p_1 + p_2}{2} + \frac{h^2 b}{2 L (p_1 - p_2)} \int_{p_2}^{p_1} p \, dp = a' p + b'.$$

h bedeutet hierin den Abstand der Platten, b die Breite und L die Länge des Spaltes in der Strömungsrichtung, p den Mittelwert der Drucke. a' und b' sind zur Abkürzung eingeführt.

Ist h sehr klein, wie bei unserer Anordnung, so ist es leicht, durch Vergrößerung von b dem Querschnitt hb solche Werte zu geben, daß die Strömungszeit nicht zu groß wird.

Der Strömungsapparat ist in Fig. 1 skizziert. A und B sind zwei Glasprismen von rechteckigem Querschnitt. Aus dem Glasstück A sind die Stellen K , M und N ausgeschliffen, so daß zwei Brücken C und D der Spiegelglasfläche übrig bleiben, welche durch den Kanal K getrennt sind.

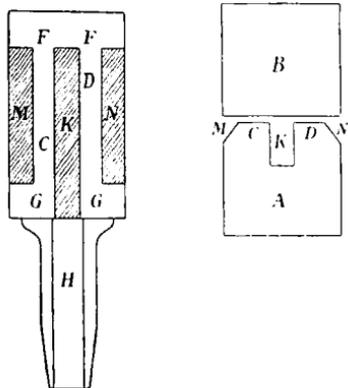


Fig. 1.

Die Glasstücke A und B wurden mittels zweier Messingrahmen aufeinander gepreßt, während bei F und G dünne Aluminiumblättchen die beiden Glasstücke in einem bestimmten Abstand hielten. Das mit einem konischen Schliff versehene Röhrchen H wurde an die Glasstücke so angekittet, daß das durch das Röhrchen einströmende Gas in den Kanal K eintrat und von hier aus die je 17 mm breiten Schlitze C und D auf einer Länge von

je 1,2 mm durchströmte. Es war somit $b = 3,4$ cm und $L = 0,12$ cm.

Der Abstand h der beiden Glasplatten wurde nach der Interferenzmethode bestimmt. Die Ordnungszahl der bei C und D auftretenden Interferenzstreifen wurde gemessen, indem an der beweglichen Kamera eines Spektrographen die Kassette durch einen Spalt ersetzt wurde, welcher gestattete, aus dem kontinuierlichen Spektrum ein beliebiges homogenes Strahlenbündel herauszugreifen und damit den Durchströmungsapparat Fig. 1 zu beleuchten. Aus der Verschiebung der Interferenzstreifen bei stetiger Veränderung der Wellenlänge um einen bekannten Betrag wurde die Ordnungszahl bestimmt. Der Abstand der Platten wurde im Mittel zu 0,004 mm bestimmt. Es zeigte sich, daß bei diesen geringen Abständen die Ausmessung nicht so genau ausgeführt werden konnte, wie es eine exakte Bestimmung der Reibungskonstanten verlangt. Da es im vorliegenden Fall vielmehr darauf ankam, die Strömung bei möglichst geringem Plattenabstand zu untersuchen, als absolute Werte zu erhalten, wurde zugunsten einer sehr gut definierten Bestimmung der relativen Werte auf eine Berechnung der Absolutwerte verzichtet.

In Fig. 2 ist die übrige Versuchsanordnung skizziert. G_1 und G_2 sind Mac Leodsche Manometer mit dem Meßbereich von 0,00001 bis 1 mm. Der Meßbereich der Mac Leodschen Manometer K_1 und K_2 geht bis 5 cm. $A B C D$ sind vier Barometerabschlüsse, welche die Manometer mit den damit verbundenen Gefäßen voneinander abzuschließen gestatten. S ist der in Fig. 1 beschriebene Durchströmungsapparat. Über dem Durchströmungsapparat befindet sich ein Schälchen P mit Phosphorpentoxyd. Das Ganze ist durch die mit einem konischen Schliß versehene Glocke H überdeckt.

Der Schliß wurde mit einem aus einem Teil reinsten Paragummi und einem Teil Vaseline bestehenden Fett¹⁾ gedichtet, indem nur der untere Rand des Innenkonus mit einem dicken Fettwulst bestrichen wurde. Beim Aufsetzen von H befand sich dann eine gut dichtende Fettwulst am Schlißrand R ,

1) W. M. Travers-Estreicher, Experimentelle Untersuchung von Gasen, p. 24.

während zwischen den Schliffflächen das Fett nur etwa bis in die Mitte des Schliffes vordrang. Dadurch wird erreicht, daß trotz der Größe des Schliffes eine gute Dichtung vorhanden ist und fast keine Fettdämpfe in das Vakuum dringen können, weil die Reibung für die Fettdämpfe zwischen den oberen, nicht mit Fett bedeckten Schliffflächen sehr groß ist. Die Dichtung war ausreichend für ein Vakuum von 0,00001 mm.

Zum Evakuieren habe ich das von mir konstruierte Pumpenaggregat¹⁾ bei *S* angeschmolzen.

Die Kapillaren der Kompressionsmanometer waren 30 cm lang und hatten 1 cm lichte Weite. Die Kapillaren wurden

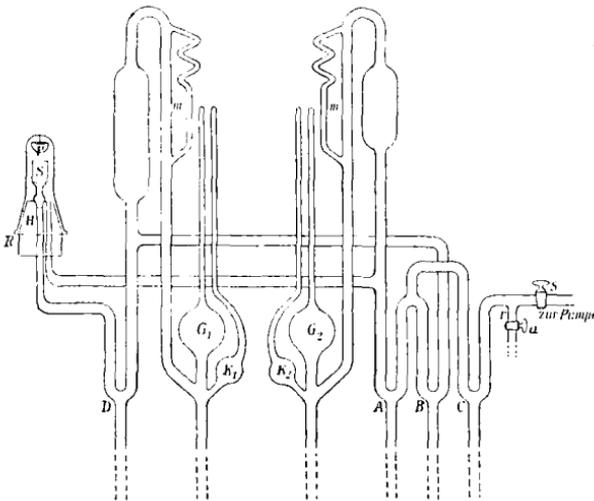


Fig. 2.

mittels eines Quecksilberfadens kalibriert. Das Quecksilber wurde in dem Steigrohr, das die gleiche Weite hatte wie die Kapillare, bis *m* gehoben. Dann wurde an einer in Millimeter geteilten Glasskala der Abstand *L* zwischen der Quecksilberkuppe in der Kapillare des Manometers und dem geschlossenen Ende der Kapillare gemessen. Die Marke *m* ist so eingestellt, daß sie gleiche Höhe wie das Ende der Kapillare hat. Bezeichnen wir das Volumen von 1 mm der Kapillare mit *a*, das

1) W. Gaede, Physik. Zeitschr. 6. p. 780. 1905; G. Meyer, Physik. Zeitschr. 9. p. 780. 1908.

Volumen von Kugel + Kapillare mit b , den zu messenden Druck mit p und den Höhenunterschied zwischen den Quecksilberkuppen bei m und in der Kapillare mit L , so hat das in der Kapillare abgeschlossene Gas das Volumen aL und steht unter dem Druck $(L + p)$. Es gilt somit die Gleichung:

$$(6) \quad p = \frac{L^2}{\frac{b}{a} - L}.$$

Bei der Messung sehr kleiner Drucke kann L gegenüber b/a vernachlässigt werden. Gibt man außerdem der Größe b/a z. B. den Wert 10^5 , wie bei den Manometern G_1 und G_2 , so ist die Rechnung besonders einfach.¹⁾

Beim Arbeiten mit Kompressionsmanometern wird häufig über die Störung geklagt, daß beim Anheben des beweglichen Gefäßes das Quecksilber Luftblasen in das Vakuum mitreißt. Man hat zum Schutz dagegen sogenannte Luftfallen empfohlen. Ich habe hier keine Luftfallen verwendet und trotzdem sehr genaue Resultate erhalten. Ich verhinderte das Eindringen der Luft in der Weise, daß erstens die Ansatzstellen des Schlauches so tief waren, daß der hydrostatische Druck im Quecksilber überall größer war als außerhalb des Schlauches. Ferner achtete ich darauf, daß die Öffnungen an den Ansatzstellen der Schläuche nicht zu eng waren, damit der ausfließende Quecksilberstrahl am Schlauch nicht wesentlich verschiedene Querschnitte trifft und nach dem Prinzip der Wasserstrahlpumpe Luft durch die Undichtigkeit des Schlauches ansaugt. Schließlich berücksichtigte ich, daß beim Einfüllen

1) Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß man nach diesem Prinzip sehr bequem zu handhabende Manometer mit direkt abzulesendem Druck erhält, indem man die Skala nicht in Millimeter, sondern quadratisch einteilt und die abgelesenen Drucke direkt auf der Skala vermerkt. Ist außerdem noch das bewegliche Quecksilbergefäß evakuiert, so wird das Instrument klein und handlich und man ist von den Schwankungen des Barometerdruckes unabhängig. Hängt man die bewegliche Kugel in einer bestimmten, einmal fixierten Höhe ein, so steigt das Quecksilber im Steigrohr wegen des großen Unterschiedes der Oberflächen im Steigrohr und in dem beweglichen Gefäß immer bis zu einer solchen Höhe, daß auch bei größeren Drucken die quadratische Teilung richtige Resultate gibt. Instrumente dieser Art werden von der Firma E. Leybolds Nachfolger in Köln hergestellt.

des Quecksilbers in das bewegliche Gefäß immer einige Luftblasen an der Wand des Schlauches hängen bleiben, welche bei der Bewegung des Quecksilbers allmählich mitgerissen und in das Vakuum gespült werden. Ich vermied diese Fehlerquelle dadurch, daß ich, als das Quecksilber zum Teil eingefüllt war, sowohl das Meß- wie das Hebegefäß evakuierte und den Schlauch so legte, daß der hydrostatische Druck des darin befindlichen Quecksilbers möglichst klein war und somit das Volumen der zwischen Quecksilber und Schlauch befindlichen Luftblasen möglichst groß wird. Dann erzeugte ich durch ein rasches Heben und Senken des Hebegefäßes ein energisches Strömen des Quecksilbers im Schlauch, wodurch die Luftbläschen sofort herausgespült wurden. Läßt man dann möglichst rasch wieder Luft in das Hebegefäß ein, damit durch die Undichtigkeiten am Schlauch nicht zu viel Luft nachdringt, so treten nach diesem Verfahren, wie ich bei meinen Messungen konstatieren konnte, keine Störungen mehr durch Aufsteigen von Quecksilberblasen ein.¹⁾

Scheel und Heuse²⁾ haben gezeigt, daß bei Messungen mit dem Kompressionsmanometer Fehler leicht dadurch entstehen können, daß die feuchte Oberfläche der Glaswände einen Teil der komprimierten Gase absorbiert. Wird auf äußerste Trockenheit geachtet, so zeigen die Beobachtungen im höchsten Vakuum keine Abweichungen vom Boyleschen Gesetz. Um diesen Bedingungen möglichst vollkommen zu entsprechen, waren die Manometerkugeln frei in einem Bunsenstativ befestigt und wurden vor der Füllung mit dem zu untersuchenden Gas hoch evakuiert und mit der Gebläseflamme

1) Bei dem oben erwähnten abgekürzten Manometer mit direkter Ablesung hatte ich, um das Eindringen von Luft durch die unvermeidlichen Undichtigkeiten des Schlauches zu verhindern, den Quecksilberschlauch mit einem zweiten Schlauch umgeben und den Zwischenraum zwischen beiden Schläuchen mit einem an der Rückseite des Manometers befestigten, auf einige Zentimeter evakuierten Rezipienten in dauernde Verbindung gesetzt. Durch diesen Kunstgriff war erreicht, daß der hydrostatische Druck innerhalb des Schlauches im Quecksilbers stets größer war als außerhalb und somit keine Luft eindringen konnte.

2) K. Scheel u. W. Heuse, Verh. der Deutsch. Physik. Ges. 11. p. 1. 1909.

etwa eine Stunde lang erhitzt, um die am Gase haftende Wasserhaut zu entfernen.

Der allmähliche Druckausgleich in der Anordnung Fig. 2 wurde bei den niederen Drucken mittels der Kompressionsmanometer gemessen, indem ACD geschlossen waren und dann D eine bestimmte, mit einer Stoppuhr gemessene Zeit geöffnet wurde.

Bei den höheren Drucken blieb D offen und an dem als Manometer dienenden Verschuß A wurde mittels eines Kathetometers die in einer bestimmten Zeit erfolgte Änderung der Druckdifferenz gemessen. D durfte bei höheren Drucken während der Messung nicht bewegt werden, weil die dadurch hervorgerufene Volumenänderung grobe Fehler erzeugt hätte, wovon man sich an Hand der unten gegebenen Formeln leicht überzeugen kann. Der Totaldruck wurde an der Einstellung des Quecksilbers in dem unteren Ansatzrohr von B gemessen.

Zur Berechnung des durchströmenden Volumens wurde die Strömungsgeschwindigkeit proportional dem Druckunterschied $p_1 - p_2$ gesetzt. Solange die innere Reibung vorherrscht, ist diese Voraussetzung richtig, wenn der mittlere Druck $(p_1 + p_2)/2$ konstant bleibt. Dieser Bedingung war bei meiner Versuchsanordnung ziemlich genau entsprochen. Bei vorwiegender äußerer Reibung ist die genannte Proportionalität nur für kleine Druckdifferenzen vorhanden.

Die Resultate mußten hier in einer von den Knudsen'schen Formeln abweichenden Weise berechnet werden, weil verschiedene, von Knudsen in der zitierten Arbeit außer acht gelassene Korrekturen zu berücksichtigen waren.

Die in der Zeit $d\tau$ beim Druckunterschied $p_1 - p_2$ durchströmende, aus dem ersten Gefäß austretende Menge setzen wir entsprechend Gleichung (3) gleich $-G(p_1 - p_2)d\tau$. Es ist

$$-G(p_1 - p_2)d\tau = -d(p_1 V_1) = d(p_2 V_2),$$

wobei $-d(p_1 V_1)$ die aus dem ersten Gefäße austretende und $d(p_2 V_2)$ die in das zweite Gefäß eintretende Gasmenge ist. Es ist

$$d(pV) = V dp + p dV,$$

wobei dp die gemessene Druckänderung und dV die Volumenänderung bedeutet, welche durch das Sinken und Steigen der

Quecksilberoberflächen bei der Druckänderung in den Manometern und Barometerabschlüssen entsteht.

Obwohl bei den vorliegenden Messungen die Volumenänderung selbst nur etwa 0,1 Proz. des Gesamtvolumens war, würde bei Vernachlässigung derselben der Fehler bei der bei 707 mm Druck ausgeführten Messung 8 Proz. betragen haben.

Die Volumenänderungen sind proportional den Druckänderungen und wir setzen

$$dV_1 = a dp_1$$

und

$$dV_2 = b dp_2.$$

Messen wir den Druck in Millimeter Quecksilbersäule, so bedeuten die Konstanten a und b die bei der Zunahme des Druckes um 1 mm hervorgerufenen Volumenänderungen. Für die Korrektur wegen der Volumenänderung können wir den mittleren Druck

$$\frac{p_1 + p_2}{2} = p_0$$

konstant setzen. Es ist dann

$$\frac{G d\tau}{V_1} = \frac{dp_1}{p_1 - p_2} + \frac{a p_1 dp_1}{V_1 (p_1 - p_2)} = \frac{dp_1}{p_1 - p_2} + \frac{a p_1 dp_1}{2 V_1 (p_1 - p_0)}$$

und

$$\frac{G d\tau}{V_2} = -\frac{dp_2}{p_1 - p_2} - \frac{b p_2 dp_2}{V_2 (p_1 - p_2)} = -\frac{dp_2}{p_1 - p_2} + \frac{b p_2 dp_2}{2 V_2 (p_2 - p_0)},$$

woraus folgt

$$G d\tau \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) = \frac{d(p_1 - p_2)}{p_1 - p_2} + \frac{a p_0 dp_1}{2 V_1 (p_1 - p_0)} + \frac{b p_0 dp_2}{2 V_2 (p_2 - p_0)} + \frac{a dp_1}{2 V_1} + \frac{b dp_2}{2 V_2}$$

und durch Integration

$$G = \frac{1}{\tau} \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \cdot \left(\operatorname{lg} \operatorname{nat} \frac{p_1 - p_2}{p_1' - p_2'} + \frac{a p_0}{2 V_1} \operatorname{lg} \operatorname{nat} \frac{p_1 - p_0}{p_1' - p_0} + \frac{b p_0}{2 V_2} \operatorname{lg} \operatorname{nat} \frac{p_2 - p_0}{p_2' - p_0} + \frac{a(p_1 - p_1')}{2 V_1} + \frac{b(p_2 - p_2')}{2 V_2} \right),$$

wenn wir die Drucke zu Beginn des Versuches mit p_1 und p_2 und am Schluß des Versuches mit p_1' und p_2' bezeichnen.

Die beiden letzten Glieder in der obenstehenden Gleichung sind verschwindend klein und können vernachlässigt werden. Wir können die Gleichung dann in die Form bringen:

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} G &= \frac{1}{\tau} \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \cdot 2,303 \\ &\cdot \left(1 + \frac{p_1 + p_2}{4} \left(\frac{a}{V_1} + \frac{b}{V_2} \right) \right) \log \frac{p_1 - p_2}{p_1' - p_2'}, \end{aligned} \right.$$

wenn wir berücksichtigen, daß

$$p_1 - p_0 = \frac{p_1 - p_2}{2}$$

ist usw. Diese Gleichung wurde bei den manometrischen Messungen verwendet. 2,303 ist der Modul der hier verwendeten Briggschen Logarithmen. Bei meiner Anordnung war $a = 0,165$ und $b = 0,102$.

Bei den Mac Leodschen Messungen spielt die Korrektion betreffend die Volumänderung keine Rolle. Dagegen ist hier von wesentlichem Einfluß, daß der Barometerverschluß D in Fig. 2 das Gefäß vom Volumen V_1 in zwei Teile abteilt, in welchen verschiedene Drucke herrschen. D wird geöffnet, nachdem die Anfangsdrucke schon gemessen sind und wird geschlossen, bevor die Enddrucke abgelesen sind. Ist $p_1 > p_2$, so ist der Anfangsdruck p_1 zu groß und der abgelesene Enddruck p_2' ebenfalls zu groß bestimmt.

Bezeichnen wir in Fig. 2 das zwischen dem Abschluß D und dem Spalt S befindliche Volumen des Verbindungsrohres mit α und beachten wir, daß zu Beginn der Druck in α gleich p_2 , und in $(V_1 - \alpha)$ gleich p_1 ist, und bezeichnen wir mit P den Druck, der sich nach dem Senken des Verschlusses D einstellt, so ist

$$\alpha p_2 + (V_1 - \alpha) p_1 = V_1 P.$$

Einen entsprechenden Ausdruck erhalten wir zur Korrektion von p_2' . Daraus folgt, daß man den beobachteten Quotienten $(p_1 - p_2)/(p_1' - p_2')$ zu multiplizieren hat mit

$$\frac{1 - \frac{\alpha}{V_1}}{1 + \frac{\alpha}{V_2}},$$

um das wahre Verhältnis der Druckdifferenz zu finden.

Der Korrektionsfaktor wird am einfachsten bestimmt, indem man den Verschuß D in Fig. 2 nur für ein paar Sekunden öffnet, und dann die Druckzunahme in dem einen, vorher möglichst hoch evakuierten Gefäße mißt. Bei meinen Versuchen hatte dieser Korrektionsfaktor den Wert 0,941.

Zur Berechnung der mit den Kompressionsmanometern ausgeführten Messungen wurde die Gleichung verwendet:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} G = \frac{1}{z} \cdot \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \cdot 2,303 \\ \cdot \left[\log(p_1 - p_2) - \log(p_1' - p_2') + \log \frac{1 - \frac{\alpha}{V_1}}{1 + \frac{\alpha}{V_2}} \right], \end{array} \right.$$

wenn 2,303 der Modul der in dieser Gleichung verwendeten Briggschen Logarithmen ist.

Um für die Messungen möglichst reinen Wasserstoff zur Verfügung zu haben, verwendete ich den elektrolytischen Apparat Fig. 3. Die elektrolytische Wasserstoffentwicklung hat bekanntlich den Nachteil, daß dem entwickelten Wasserstoff stets etwas Sauerstoff und umgekehrt dem Sauerstoff stets etwas Wasserstoff beigemischt ist.¹⁾ Die Ursache ist darin zu suchen, daß die Flüssigkeit mit dem an dem einen Pol aufgenommenen Gas nach dem anderen Pol wandert und dasselbe dort abgibt, bzw. daß das Gas durch die Flüssigkeit diffundiert.

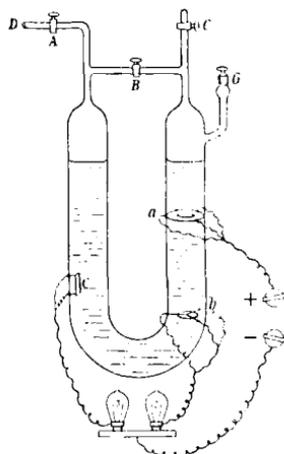


Fig. 3.

Von der Voraussetzung ausgehend, daß man bezüglich Reinheit der Gase muß jede beliebige obere Grenze erzielen können, sobald man nur imstande ist, die Verschleppung der Gase bei der Elektrolyse beliebig herabzudrücken, konstruierte ich den elektrolytischen Apparat Fig. 3.

1) W. M. Travers-Estreicher, Experimentelle Untersuchung von Gasen, 1905.

Das meines Wissens neue Prinzip der Vorrichtung besteht darin, daß zwischen den eigentlichen Elektroden a und c in den Flüssigkeitsweg eine oder eine Anzahl „Spülelektroden“ b eingeschaltet sind.

Die Elektroden werden in der Weise verbunden, daß a direkt z. B. mit dem positiven Pol der Lichtleitung verbunden wird. b und c sind durch Glühlampenwiderstände mit dem negativen Pol verbunden. Die Spannung zwischen c und a sei klein im Vergleich zur Klemmenspannung der Lampen. Ferner sei das Spannungsgefälle im Elektrolyten im Bereich der Elektrode b klein im Vergleich zur Zersetzungsspannung. Dann entwickelt sich sowohl an der Elektrode b wie an c Wasserstoff. Die Elektrode b besteht aus einem dünnen Draht ring mit drei durch das Glas führenden Drähten aus Platin. Die sehr feinen von b aufsteigenden Wasserstoffbläschen waschen aus dem Elektrolyten den von a abwärts diffundierten Sauerstoff heraus. Die obersten Bläschen bei a entfernen die groben Mengen Sauerstoff, die untersten Bläschen bei b entfernen den Rest. Die Vorrichtung arbeitet somit nach einem Gegenstromprinzip und arbeitet um so vollständiger, je größer der Weg zwischen a und b ist. Das Diffundieren des Sauerstoffs von a nach c ist dadurch verhindert. Bei dem ersten Apparat hatte ich an der untersten Stelle des U-Rohres noch eine zweite Spülelektrode und darüber ein besonderes Fangrohr für das aufsteigende Gas angebracht. Dieselbe hatte sich indessen in der Folge als überflüssig erwiesen. G ist ein Ansatz mit Stöpsel zur Einfüllung des Elektrolyten (Schwefelsäure bzw. Kalilauge zur Vermeidung von Ozon). Das entwickelte Gas enthält nur noch Feuchtigkeit, welche in der bekannten Weise durch Phosphorpentoxyd oder noch besser durch Abkühlen in flüssiger Luft entzogen wird. Verbindet man a mit dem negativen, b und c mit dem positiven Pol, so erhält man in gleicher Weise bei c sehr reinen Sauerstoff.

Zur Füllung der an D angeschmolzenen Apparatur wurden die Hähne A und B geöffnet und C geschlossen, und dann das Ganze evakuiert. B wurde darauf wieder geschlossen. Das Rohr bei D führte durch ein mittels fester Kohlensäure und Äther gekühltes Kondensationsgefäß, in welchem die Hauptmengen des mitgeführten Wasserdampfes sich konden-

sierten. War die Flüssigkeit durch die von *b* und *c* aufsteigenden Gase genügend entlüftet, so wurde nochmals sehr hoch evakuiert und dann das gewünschte Gas entwickelt. Nach einiger Zeit, wenn der Gasdruck auf Atmosphärendruck gestiegen war, wurde *C* geöffnet.

Die Anordnung Fig. 3 hat u. a. den Vorteil, daß ein Hin- und Herbewegen des Elektrolyten auf die Reinheit des entwickelten Gases keinen Einfluß hat.

Um eine möglichst gute Trocknung des Wasserstoffs zu erzielen, war zwischen dem Verschuß *C* in Fig. 2 und der Pumpe ein Ansatzrohr vorgesehen, welches in eine mit flüssiger Luft gefüllte Dewarsche Flasche tauchte. Die Apparatur ließ ich in hoch evakuiertem Zustande zuerst einige Tage mit dem gekühlten Ansatzrohr kommunizieren. Der entwickelte Wasserstoff wurde dann in langsamem Strome zuerst bei Atmosphärendruck durch ein in fester Kohlensäure und Äther befindliches Rohr und dann nach der Expansion durch das genannte, in flüssiger Luft befindliche Rohr geleitet. Durch diese Vorsichtsmaßregel wurde außerdem bezweckt, das in dem Apparat befindliche Phosphorpentoxyd möglichst zu schonen. Um eine Verunreinigung des Wasserstoffs beim Pumpen durch Atmolyse zu verhindern, ließ ich bei den hohen Drucken den Wasserstoff beim Absaugen durch die im Abschluß *C* befindliche Quecksilbersäule von einigen Zentimetern Länge hindurchperlen. Bei den niederen Drucken wurde jedesmal das eine Gefäß auf etwa 0,00001 mm evakuiert, während das andere mit Wasserstoff gefüllte Gefäß abgeschlossen war, und dann erst die Kommunikation hergestellt.

Die Tab. I gibt die mit Wasserstoff erhaltenen Resultate. In der Reihe 2 befinden sich die beobachteten Werte *G* und in der Reihe 1 die dazu gehörigen mittleren Drucke in Millimeter Quecksilbersäule. Die Temperaturen schwankten bei den verschiedenen Beobachtungen zwischen 16 und 18°. In überraschender Weise zeigen diese Beobachtungen ein stark ausgeprägtes Minimum. Entsprechend der Enge des Strömungsgefäßes tritt dasselbe hier schon bei 23 mm Druck auf.

Eine Erklärung, wie diese oben durch Anwesenheit von Wasserdämpfen versucht wurde, ist hier ausgeschlossen. Die

Versuchsbedingungen sind hier bezüglich Trockenheit der Gase ganz einwandfrei.

Tabelle I.

1	2	3	4	5	6	7	8
p	G	$a'p$ (ber.)	b' (beob.)	b' (ber.)	Diff.	$a' \cdot 10^6$ (beob.)	b_1' (ber.)
707	0,779	—	—	0,0798	—	989	—
652	0,741	—	—	0,0833	—	1009	—
484	0,609	—	—	0,0966	—	1059	—
307	0,4555	—	—	0,1170	—	1103	—
228	0,3806	—	—	0,1303	—	1098	—
114	0,2949	—	—	0,1614	—	1171	—
59	0,2639	—	—	0,1909	—	1237	—
23,2	0,2552	0,0232	0,2320	0,2328	-0,0008	—	0,2326
16,1	0,2726	0,0161	0,2565	0,2491	+0,0074	—	0,2491
9,3	0,2809	0,0093	0,2716	0,2739	-0,0023	—	0,2736
5,45	0,305	0,0055	0,2995	0,2978	+0,0017	—	0,2978
4,44	0,3042	0,0044	0,2998	0,3070	-0,0072	—	0,3072
2,7	0,334	0,0027	0,3313	0,3293	+0,0020	—	0,3297
2,2	0,332	0,0022	0,3298	0,3385	-0,0087	—	0,3390
1,33	0,3588	0,0013	0,3575	0,3610	-0,0035	—	0,3615
1,08	0,3745	0,0011	0,3734	0,3704	+0,0030	—	0,3709
0,67	0,4105	0,0007	0,4098	0,3918	+0,0180	—	0,3923
0,32	0,431	0,0008	0,4307	0,4249	+0,0058	—	0,4260
0,265	0,4408	0,0002	0,4406	0,4334	+0,0072	—	0,4339
0,131	0,465	0,0001	0,4649	0,4650	-0,0001	—	0,4653
0,079	0,486	—	0,486	0,4878	-0,0018	—	0,4877
0,065	0,498	—	0,498	0,4964	+0,0016	—	0,4962
0,039	0,5233	—	0,5233	0,5194	+0,0039	—	0,5184
0,031	0,5335	—	0,5335	0,5296	+0,0039	—	0,5284
0,019	0,540	—	0,540	0,5518	-0,0118	—	0,5486

Die Zunahme von G mit sinkendem Druck ist somit eine prinzipielle Eigenschaft der Gase und nicht auf sekundäre Störungen wie Wasserdämpfe zurückzuführen.

Im Gegensatz zu den Knudsen'schen Beobachtungen sind hier die bei den niedersten Drucken gefundenen Werte nicht konstant. Ferner ist der in Tab. I beim niedersten Druck beobachtete Wert von G um 112 Proz. größer als der beobachtete Minimalwert, während im Gegensatz hierzu bei Knud-

sen¹⁾ der bei den niedersten Drucken beobachtete Wert bei allen Rohrweiten um etwa 5 Proz. größer sein soll als der Minimalwert von G . Der hier beobachtete Unterschied liegt weit außerhalb der Fehlergrenzen.

In der Reihe 3 ist die zu den Beobachtungen bei niederen Drucken gehörige, die innere Reibung betreffende und in Anlehnung an Gleichung (5) mit $a'p$ bezeichnete Größe angegeben, wobei $a' = 0,001$ gesetzt ist, wie sich dies aus den Beobachtungen bei höheren Drucken ergibt. In Reihe 4 sind die Differenzen der Zahlen aus den Reihen 2 und 3 gegeben, das sind entsprechend Gleichung (5) die Zahlenwerte für das äußere Reibungsglied b' .

Die Zahlen für b' sind nicht konstant, sondern zeigen eine stetige Zunahme mit abnehmendem Druck. Die Zahlen lassen sich durch die Formel

$$(9) \quad b' = 0,3738 - 0,1032 \cdot \log p$$

darstellen. In Reihe 5 sind die nach dieser Formel berechneten Zahlenwerte angegeben. Die zwischen den beobachteten und berechneten Werten von b' gebildeten Differenzen in der Reihe 6 zeigen, daß die Abweichungen beider Werte gleichmäßig nach der positiven und negativen Seite verteilt sind.

Die Werte in Reihe 8 sind nach Gleichung (14) berechnet.

Die Zahlen der Reihe 7 geben die Differenzen der Zahlen in den Reihen 2 und 5, dividiert durch den Druck p mm, somit die Größe a' , welche nach Gleichung (5) konstant sein sollte. Wir finden eine Zunahme von a' mit abnehmendem Druck, was nach der hydrodynamischen Vorstellungsweise auf eine Abnahme des Koeffizienten der inneren Reibung deutet. Die freie Weglänge ist hier von gleicher Größenordnung wie der Plattenabstand. Bei 59 mm Druck ist die freie Weglänge der Wasserstoffmoleküle 0,0023 mm, der Plattenabstand ist 0,004 mm. Das gefundene Resultat steht im Einklang mit den von Kundt und Warburg aus der kinetischen Gastheorie gezogenen Folgerungen, daß der Koeffizient der inneren Reibung zunehmen muß, wenn bei abnehmendem Druck die freie Weglänge von gleicher Größenordnung wird wie der Plattenabstand.

1) M. Knudsen, l. c.

Aus den auf verschiedenen Grundlagen aufgebauten gaskinetischen Betrachtungen von Kundt und Warburg und Knudsen ergibt sich in übereinstimmender Weise, daß der Koeffizient ϵ der äußeren Reibung genau umgekehrt proportional sein muß der Anzahl der in der Raumeinheit enthaltenen Moleküle, also genau umgekehrt proportional dem Partialdruck des Gases. Aus der Tatsache, daß in Tab. II die mit b' bezeichneten Werte bei steigendem Druck kleiner werden, folgt, daß ϵ etwas schneller zunimmt als der Druck. Wir sehen somit, daß diese gaskinetischen Theorien die tatsächlich vorliegenden Verhältnisse nicht genügend berücksichtigen und hier nur annähernd richtige Werte geben können.

Um die Ursache dieser Abweichungen aufzufinden, überlegen wir uns, daß im Gegensatz zur inneren Reibung die äußere Reibung nach den bisher aufgestellten Theorien bei Gasgemischen nur vom Partialdruck des strömenden Gases und nicht vom Totaldruck abhängig ist. Es soll deswegen im folgenden der Einfluß der Anwesenheit eines fremden Gases auf die äußere Reibung untersucht werden.

4. Strömung eines Gasgemisches durch einen engen Spalt.

Um die Apparatur (Fig. 2) mit einem Gasgemisch füllen zu können, bei dem die Partialdrucke der Komponenten genau bekannt und meßbar sind, diente die Vorrichtung Fig. 4. Der eine Rundkolben ist mit Wasserstoff, der andere mit Sauerstoff von Atmosphärendruck gefüllt. Das Phosphorpentoxyd P am Boden der Kolben dient zur Trocknung. Die Röhre r mündet bei r (Fig. 2) in das Verbindungsrohr des Barometerabschlusses C , welches seinerseits zum Abschluß gegen die Pumpe mit dem Hahn S von 7 mm Bohrung versehen ist. Ist die Apparatur und das kapillare T-Stück zwischen den drei Hähnen $a b c$ (Fig. 4) hoch evakuiert, so wird die Pumpe durch den großen Hahn S abgeschlossen.

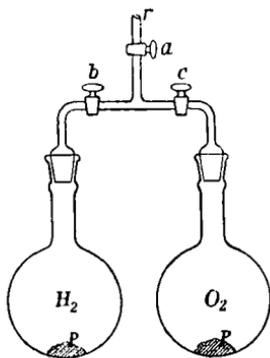


Fig. 4.

Schließt man jetzt a und öffnet b , so füllt sich das T-Stück mit Wasserstoff. Wird b geschlossen und a geöffnet, so verteilt sich das Gas in der Apparatur bei einem Druck von etwa 0,05 mm.

In entsprechender Weise wird durch Öffnen von c die Füllung mit Sauerstoff erreicht.

Tabelle II.

	1	2	3
Wasserstoff p_1	0,10	0,214	0,10
„ p_2	0	0,114	0
Sauerstoff p_1	0	0	0,104
„ p_2	0	0	0,104
G	0,4954	0,4541	0,4367
	0,5086	0,4487	0,4256
	—	0,4473	0,4356
	0,5020	0,4500	0,4326

In Tab. II sind mit p_1 und p_2 die zu beiden Seiten des Spaltes, d. h. in den Gefäßen G_1 und G_2 (in Fig. 2), vor dem Druckausgleich vorhandenen Partialdrucke des vorhandenen Wasserstoffs bzw. Sauerstoffs bezeichnet.

Befindet sich nur in dem einen Gefäß Wasserstoff vom Druck 0,1 mm, so gibt uns das Mittel der beiden Beobachtungen in der Reihe 1 den Wert $G = 0,502$. Befindet sich bei gleichem Überdruck außerdem noch in beiden Gefäßen Wasserstoff bei einem Partialdruck von 0,114 mm, so gibt das Mittel der drei Beobachtungen in Reihe 2 $G = 0,45$, also einen um 10 Proz. kleineren Wert. Verteilen wir bei wiederum gleichem Überdruck des Wasserstoffs in beiden Gefäßen Sauerstoff vom Partialdruck 0,104 mm, so müßte, wenn die äußere Reibung nur vom Partialdruck abhängt, wiederum der Wert $G = 0,502$ gefunden werden. In überraschender Weise trifft dies nicht zu. Die drei Beobachtungen in Reihe 3 geben im Mittel den Wert $G = 0,4326$. Bei Anwesenheit von Sauerstoff ist die durchströmende Menge Wasserstoff somit um 14 Proz. kleiner als bei Abwesenheit von Sauerstoff.

Dieser Versuch zeigt, daß die äußere Reibung eine Funktion des Totaldruckes ist. In Gleichung (2) ist p der Partialdruck des strömenden Gases. \mathcal{C} ist somit keine Konstante, sondern eine Funktion des Totaldruckes aller anwesenden Gase und Dämpfe.

Um uns zu vergewissern, daß die Verkleinerung der durchfließenden Wasserstoffmenge G tatsächlich nicht auf Zusammenstöße mit Sauerstoffmolekülen in dem Zwischenraum zwischen den Platten beruht, wollen wir diesen Einfluß berechnen. Den Widerstand, den der Wasserstoff durch Zusammenstoß mit den Sauerstoffmolekülen findet, bezeichnet man in der Hydrodynamik als Diffusionswiderstand.

Strömt der Wasserstoff in der einen Richtung infolge des Druckunterschiedes $p_1 - p_2$, so stellt sich dieser Kraft infolge der Zusammenstöße mit den Sauerstoffmolekülen der Diffusionsgegendruck Δp entgegen. Die durchströmende Menge ist dann der Differenz $p_1 - p_2 - \Delta p$ proportional. Der Diffusionsgegendruck erstreckt sich über den Strömungsweg L , so daß das Diffusionsdruckgefälle $\Delta p/L$ ist. Bezeichnen wir mit p' den Druck des ruhenden und mit p den Druck des mit der Geschwindigkeit u bewegten Gases und mit D den Diffusionskoeffizienten, so gilt nach Stephan für das Diffusionsdruckgefälle die Gleichung

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{p' p u}{D \cdot 760} .$$

Bezeichnen wir mit q den Strömungsquerschnitt, so ist nach Definition

$$G = \frac{q u p}{p_1 - p_2} .$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$(10) \quad \frac{\Delta p}{p_1 - p_2} = \frac{G L p'}{760 D q} .$$

Nach den Angaben in Kapitel 3 ist in unserem Fall $L = 0,12$ cm und $q = b \cdot h = 0,00136$ qcm. Nach den Tabellen Winkelmanns ist der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff gegen Wasserstoff $D = 0,67$. In unserem Fall ist $G = 0,4326$

und $p' = 0,104$ mm. Setzen wir diese Werte in Gleichung (10) ein, so erhalten wir

$$\frac{\Delta p}{p_1 - p_2} = 0,0078.$$

Der Einfluß des Diffusionswiderstandes ist demnach bei unserem Versuche kleiner als 1 Proz. Die beobachtete Abweichung ist 14 Proz., also um ein vielfaches größer, und ist somit auf andere Ursachen zurückzuführen als auf einen Einfluß des Diffusionswiderstandes.

Tabelle III.

	1	2	3
Sauerstoff p_1	0,09	0,193	0,09
„ p_2	0	0,103	0
Wasserstoff p_1	0	0	0,114
„ p_2	0	0	0,114
G	0,1167	0,1081	0,1062
	0,1154	0,1089	0,1063
	—	0,1087	0,1066
	0,1161	0,1086	0,1064

Zur Kontrolle der Richtigkeit des erhaltenen Resultates wollen wir auch umgekehrt den Sauerstoff sich durch den ruhenden Wasserstoff bewegen lassen. In Tab. III ist der Sauerstoff das sich bewegende Gas. Für den Überdruck 0,09 mm ist nach Reihe 1 $G = 0,1161$. Ist in beiden Gefäßen außerdem noch Sauerstoff mit einem Partialdruck von je 0,103 mm verteilt, so ist nach Reihe 2 $G = 0,1086$, also um 6,5 Proz. kleiner. Bewegt sich der Sauerstoff durch Wasserstoff von 0,114 mm Partialdruck, so ist nach Reihe 3 $G = 0,1064$, also um 8 Proz. kleiner als bei Abwesenheit des Wasserstoffs.

Das Resultat entspricht vollständig dem in Tab. II erhaltenen. Berechnen wir auch hier, analog wie oben nach Gleichung (10), den Einfluß des Diffusionswiderstandes, so finden wir

$$\frac{\Delta p}{p_1 - p_2} = 0,0021.$$

Dieser Einfluß von 0,2 Proz. kommt gegenüber dem beobachteten Effekt von 8 Proz. ebenfalls nicht in Betracht.

Die Beobachtungen an Gasgemischen zeigen, daß die äußere Reibung durch die Anwesenheit fremder Gase erhöht wird. Wir haben ferner gesehen, daß entsprechend dem kleinen Diffusionswiderstand die wirksamen Zusammenstöße mit den Molekülen des fremden Gases nicht im Strömungsquerschnitt zu suchen sind, indem die Gasverdünnung und die freie Weglänge der Moleküle hier zu groß ist. Damit die wirksamen Zusammenstöße bestehen können, muß sich an irgend einer Stelle zwischen den Platten das Gas in besonders dichtem Zustand vorfinden. Das ist nur an der Glaswand selbst denkbar. Wir kommen so zu der Vorstellung, daß die Wand mit einer dichten Gashaut bedeckt ist, in welcher die aus dem Gasraum kommenden Moleküle stecken bleiben. Die äußere Reibung der Gase ist damit zurückgeführt auf eine innere Reibung in der Gashaut.

Damit, daß wir die äußere Reibung auf einen Vorgang an einer mit dem Druck veränderlichen Gashaut zurückführen, ist den Forderungen der hydrodynamischen und der gaskinetischen Theorie gleichzeitig genügt. Im Sinn der von O. E. Meyer aufgestellten gaskinetischen Theorie¹⁾ der äußeren Reibung, welche sich durch große Einfachheit auszeichnet, ist die Zunahme der äußeren Reibung durch eine Zunahme der von O. E. Meyer mit β bezeichneten Größe mit dem Druck erklärt. Es muß bemerkt werden, daß die von O. E. Meyer wohl infolge eines Versehens als Konstante der äußeren Reibung bezeichnete Größe ε nicht identisch ist mit dem hier mit ε bezeichneten Koeffizienten, weil bei O. E. Meyer ε als Faktor der mittleren Geschwindigkeit v der auf die Wand zueilenden Moleküle auftritt, während hier ε der Faktor der Geschwindigkeit u des ganzen Gasstromes ist.

Ist in der O. E. Meyerschen Theorie die Größe β nur eine Funktion des Druckes, so müssen nach dieser Theorie bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die Koeffizienten der äußeren Reibung bei verschiedenen Gasen sich umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten. Prüfen wir dies, indem wir die Mittelwerte G aus den Beob-

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase p. 208. 1891.

achtungen der Reihe 2 in den Tab. II und III verwenden, bei welchen die Gashäute aus verschiedenen Gasen bestehen, so erhalten wir für die Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten die Zahl 4,15 statt der Zahl 4. Verwenden wir dagegen die Beobachtungen der Reihen 3 beider Tabellen, bei welchen die Stoffkonstanten der Gashäute zum Teil dadurch ausgeglichen sind, daß dieselben in beiden Fällen aus einem Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff bestanden, so erhalten wir die besser stimmende Zahl 4,07. Daraus folgt, daß die Größe β bzw. die äußere Reibung nicht allein eine Funktion des Druckes ist, mit dem die Gashaut im Gleichgewicht steht, sondern auch der übrigen, aus der stofflichen Zusammensetzung der Gashaut resultierenden Konstanten, wie Molekulargewicht, Molekülgröße usw. Diese Abhängigkeit erklärt auch, warum im allgemeinen bei der Diffusion der Gase durch poröse Körper die Durchströmungszeiten sich nicht genau, sondern nur annähernd verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten, selbst wenn die Poren so eng sind, daß die innere Reibung der Gase keine wesentliche Rolle mehr spielt und die Durchströmungszeit nur noch von der äußeren Reibung abhängt.

Die Messung der Strömung von Wasserstoff zwischen parallelen, im Abstand 0,004 mm befindlichen Ebenen hat gezeigt, daß die durchströmende Menge G in dem Druckintervall von 23 mm bis 0,019 mm um 112 Proz. zunimmt. Im Gegensatz hierzu wäre nach der Knudsen'schen Theorie eine Änderung von nur 5 Proz. zu erwarten, und die Werte für G bei diesen niederen Drucken müßten nahezu konstant sein. Die Werte für G nehmen bei diesen Versuchen ab proportional dem log des Druckes und lassen für kleine Drucke keine asymptotische Annäherung an einen Grenzwert erkennen, ein Zeichen, daß die Dichte der Gashaut stetig mit dem Druck abnimmt. Dies gilt, solange nicht bei sehr niederen Drucken die Glasapparatur mit Wasserdämpfen und Quecksilberdämpfen erfüllt ist, z. B. von der Spannkraft 0,001 mm. Bei diesem Drucke müßte dann G konstant werden, weil die äußere Reibung nach obigen Versuchen nicht vom Partialdruck, sondern vom Totaldruck abhängt.

Es liegt nahe anzunehmen, daß bei den Beobachtungen Knudsen's die Konstanz der Werte für G bei niederen

Drucken der Anwesenheit von Quecksilberdämpfen zuzuschreiben ist.

Es ist von prinzipieller Wichtigkeit zu wissen, ob bei unendlich kleinen Drucken die durch ein Rohr strömende Gasmenge G unendlich groß ist, oder ob ein oberer Grenzwert für G vorhanden ist, etwa von der Größe wie Knudsen auf Grund der Wahrscheinlichkeitstheorie berechnet hat.

Da die Knudsenschen Versuche aus den angegebenen Gründen zur Entscheidung dieser Frage nicht ganz einwandfrei sind, stellte ich mir die Aufgabe, die Größe G im Intervall von 0,01 mm bis 0,0001 mm unter einwandfreien Bedingungen zu messen.

5. Strömung von Wasserstoff und Stickstoff durch eine Kapillare bei sehr niederen Drucken.

Zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit bei sehr niederen Drucken diente die Anordnung Fig. 5. Das Gas

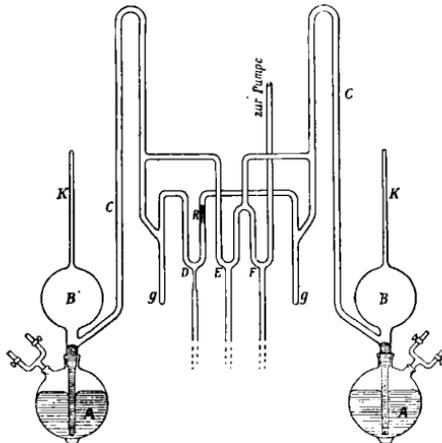


Fig. 5.

strömt durch die Kapillare R . Zu beiden Seiten der Kapillare sind die Röhren mit Ansätzen g versehen, welche in flüssige Luft getaucht werden und dazu dienen, die Quecksilberdämpfe von der Kapillare R fern zu halten und die Wasserdämpfe auszufrieren. Die genaue Messung der äußeren Reibung bei den Drucken unterhalb 0,001 mm hat zur Voraussetzung, daß

die Druckmessungen selbst auf 10^{-6} mm genau sind, d. i. eine Genauigkeit, welche bisher mit Kompressionsmanometern nicht erzielt wurde. Um dies zu erreichen, verwendete ich zwei übereinander angeordnete Kugeln *A* und *B*. Durch Einlassen bzw. Einpressen von Luft in *A* wurde das Quecksilber nach *B* gehoben und in die Kapillare *K* getrieben. Diese Methode ermöglicht es, große Quecksilbermengen verwenden zu können. Die Kapillare war 0,35 mm weit, der Inhalt von *B* war ca. 1 Liter. Ich bestimmte die erreichbare Genauigkeit durch wiederholtes Messen von *G* nach Gleichung (8). Der Quecksilberstand in der Kapillare und dem Steigrohr *C* wurde mittels eines Kathetometers abgelesen.

Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, daß die Hauptfehlerquelle bei den Messungen in den Schwankungen der kapillaren Depression liegt. Die von Scheel und Heuse¹⁾ hervorgehobene, durch Wasserdämpfe verursachte Fehlerquelle war hier gänzlich ausgeschlossen, weil die Wasserdämpfe in den dauernd in flüssiger Luft befindlichen Ansatzstücken *G* ausgefroren waren. Außerdem wurde bei einem Vakuum von ca. 0,00001 mm die Kugel *B* und die Kapillare *K* durch einen Gebläsebrenner erhitzt, um die Wasserhaut von der inneren Glaswand gründlich zu entfernen.

Um den Einfluß der Kapillaritätsfehler bei diesen engen Röhren möglichst klein zu machen, stellte es sich als das Beste heraus, die Luftblase in der Kapillare möglichst stark zu komprimieren, so daß z. B. die Gassäule 1—2 cm, die drückende Quecksilbersäule 50 cm lang war. Die Kapillaritätsfehler, welche die Länge der Quecksilbersäule direkt beeinflussen, machen prozentisch dann wenig aus, während die geringe Länge der Gassäule mit dem Kathetometer immer noch mit genügender Genauigkeit bestimmbar ist.

Bei derart kurzen Gassäulen bereitet die Volumenbestimmung wegen des zugeschmolzenen Endes Schwierigkeiten. Bei der Messung von *G* nach Gleichung (8) umging ich deshalb die Notwendigkeit einer genauen Volumenbestimmung in der Weise, daß ich die beiden, an einem MacLeod vorzunehmenden Messungen stets mit derselben Länge der Gassäule aus-

1) K. Scheel u. W. Heuse, l. c.

führte, und daß ich ferner jedesmal die Angaben beider Mac Leods miteinander verglich.

Außerdem stellte es sich als notwendig heraus, nur bei steigender Quecksilbersäule einzustellen, so daß die kapillare Depression ein Maximum ist. Das Klopfen der Kapillare hat sich bei diesen engen Röhren als durchaus unzweckmäßig erwiesen. Die Glasoberfläche neigt dabei sehr leicht dazu, sich so zu verändern, daß die Depression um ganz erhebliche Beträge geändert wird. In manchen Fällen war sogar eine Benetzung als Folge des Klopfens zu beobachten. Die so entstandenen fehlerhaften Glasstellen konnten leicht erkannt werden, indem man unter Beobachtung der Depression den Quecksilberfaden langsam sinken ließ. Es scheint, daß diese Fehler durch Abscheiden von Quecksilberoxyd an der Glaswand entstehen. Immerhin entstanden ähnliche Fehler auch dann, wenn die Kapillare allzu stark erhitzt wurde.

Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln war die Depression bei Wasserstoff- und Stickstofffüllung stets dieselbe. Bei Sauerstofffüllung waren selbst diese Vorsichtsmaßregeln nicht ausreichend. Wenn eine Zeitlang in dieser Weise mit dem Instrument gearbeitet wurde, stellten sich bei Sauerstoff plötzlich wieder Benetzungsfehler ein. Ich verzichtete deshalb bei den definitiven Messungen auf die Beobachtungen mit Sauerstoff und beschränkte meine Messungen auf Wasserstoff und Stickstoff.

Anfänglich blieb weiter nichts übrig, als eine durch Benetzungsfehler verdorbene Kapillare abzuschneiden und durch eine neue zu ersetzen. Ein Zufall lehrte mich, daß es ein viel einfacheres Mittel gibt, die Kapillare von den durch das Klopfen usw. entstandenen fehlerhaften Stellen zu befreien, so daß sie wieder konstante Kapillaritätswerte gibt. Als nämlich durch unvorsichtiges Einlassen des Quecksilbers sich einige Tropfen abgelöst hatten und in die Kapillare geschleudert waren und ich versuchte, dieselben durch Erhitzen zu entfernen, bemerkte ich, daß die heißen Quecksilbertropfen alle Fehler an der Glaswand vollständig weggewischt hatten.

Als ich später diesen Vorgang absichtlich wiederholte, beobachtete ich noch eine Erscheinung, welche für die Beurteilung der Verwendbarkeit des Quecksilbers bei Vakuumuntersuchungen sehr wesentlich ist.

Während die Kugel *B* hoch evakuiert war, wurde ein Quecksilbertropfen in die Kapillare gesprengt, um die Kapillare durch Ausbügeln mit einem heißen Quecksilbertropfen zu reinigen. Um den Tropfen in das obere Ende der Kapillare zu schieben, wurde Wasserstoff von ca. 5 cm Druck eingelassen. Der Quecksilbertropfen wurde dann so stark erhitzt, daß durch den Dampfdruck der Tropfen nach unten geschoben wurde. Über dem Tropfen befand sich also Quecksilberdampf, unter dem Tropfen Wasserstoff. Ließ ich den Tropfen wieder erkalten, so ging er nicht mehr an das oberste Ende der Kapillare zurück, sondern es befand sich eine Gassäule darüber. Dieser Versuch zeigt, daß bei erhöhter Temperatur das Quecksilber die Eigenschaft hat, Gase zu absorbieren, bzw. diffundieren zu lassen. Hätte bei Zimmertemperatur das Quecksilber dieselbe Eigenschaft, so würde es absolut unmöglich sein, dasselbe beim Mac Leod zu verwenden, weil dann das Quecksilber unter anderem atmosphärische Luft aufnehmen und in das Vakuum verschleppen¹⁾ würde.

Der Wasserstoff wurde mit dem Apparat Fig. 3 hergestellt. Den Stickstoff stellte ich nach einer von den Herren Trautz und v. Dechend mir freundlichst vorgeschlagenen Methode her. Eine kurz vor dem Versuch hergestellte wässrige Lösung von Hydrazinchlorid und Eisenchlorid wird in einem evakuierten Kolben schwach erwärmt. Der Stickstoff entwickelt sich mit einer durch die Temperatur regulierbaren Geschwindigkeit und wird in die hoch evakuierte Apparatur geleitet. Die Wasserdämpfe und Salzsäuredämpfe entfernte ich, indem ich den Gasstrom durch ein auf -180° abgekühltes, mit einem Wattepfropfen versehenes Rohr strömen ließ. Der so entwickelte Stickstoff soll sich durch große Reinheit, namentlich Abwesenheit von Sauerstoff in freier und gebundener Form auszeichnen.

1) Wird das Quecksilber bei Zimmertemperatur stetig und stark bewegt, so zeigt sich auch hier, wie ich bei der Konstruktion meiner Quecksilberluftpumpe zuerst beobachtete, eine ähnliche Verschleppung der Gase. Es gelang mir, dieselbe damals dadurch unschädlich zu machen, daß ich die Kammern in der Trommel so anordnete, daß das Quecksilber der Hauptsache nach die hochevakuierte Trommel nicht mehr verlassen brauchte. Vgl. Physik. Zeitschr. 6. p. 758. 1905.

Die Strömungskapillare R (Fig. 5) hatte eine Länge von 5,67 cm. Der Radius war 0,02064 cm im Mittel. Die konischen Erweiterungen der Kapillare an beiden Enden wurden ausgemessen. Sie erhöhten den Strömungswiderstand für die äußere Reibung um 3 Proz. Die Rohransätze g befinden sich in flüssiger Luft zur Kondensation der Wasser- und Quecksilberdämpfe. Durch Senken des Barometerschlusses D wurde der Druckausgleich der beiden Gefäße B und B' durch die Kapillare R hindurch bewirkt. Wird das Quecksilber in D gesenkt, so befindet es sich in einer sehr engen Kapillare, damit durch den großen Reibungswiderstand in derselben der Spannungsabfall der nach g strömenden Quecksilberdämpfe so groß und somit der Partialdruck der bei R befindlichen Quecksilberdämpfe so klein ist, daß die Eindeutigkeit der Resultate dieser Messungen durch die Anwesenheit von Quecksilberdämpfen nicht beeinträchtigt sein können.

Durch Erhitzen der hoch evakuierten Apparatur, während die Kühler g sich in flüssiger Luft befanden, wurde erreicht, daß die Spannkraft der Wasserdämpfe einen verschwindend kleinen Betrag hatte. Die Kühler tauchten während aller Messungen in flüssige Luft. Die Barometerverschlüsse E und F dienten dazu, die Apparatur zu evakuieren, bzw. mit einem Gas zu füllen.

Damit bei den sehr niederen Drucken, z. B. 0,0002 mm, die Gase sich nicht während des Pumpens durch Atmolyse verunreinigen können, wurde nach je einem Versuch B auf 0,000001 mm evakuiert. Dies bot den Vorteil, daß unabhängig davon, ob der übrig bleibende Gasrest fremde Beimischungen hatte, der Einfluß der Beimischungen auf den erhaltenen Strömungswert verschwindend klein sein mußte. Die dafür notwendige Dichtigkeit der Apparatur wurde erreicht, indem die Schiffe und Hähne in der Weise behandelt wurden, wie dies im Kap. 3 beschrieben ist.

Die sehr niedrigen Drucke von 0,000001 mm erreichte ich mit meiner rotierenden Quecksilberluftpumpe, indem ich den Hahn des Vorrakuums durch einen solchen mit sehr weiter Bohrung (7 mm) ersetzte und durch ein kurzes weites Schlauchstück mit meiner Kapselpumpe verband. Durch den geringen Strömungswiderstand zwischen Gehäuse und Kapselpumpe wurde erreicht, daß trotz der unvermeidlichen Undichtigkeiten

des Gußgehäuses der Quecksilberluftpumpe ein Vorvakuum von 0,03 bis 0,06 mm aufrecht erhalten werden konnte. Die Erfahrung hatte nämlich gezeigt, daß die komplizierten Porzellantrommeln sich nicht vollständig dicht herstellen lassen. Immerhin ist die Undichtigkeit so klein, daß das Druckverhältnis, welches sich zwischen Vorvakuum und Endvakuum beim Betrieb stationär herstellt, den Wert 10^5 erreicht und daß man dieselbe bei den übrigen großen Vorzügen des Porzellans vor den Metallen ruhig in Kauf nehmen kann. Erniedrigt man das Vorvakuum, so sinkt auch das Endvakuum in gleichem Maße. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Trommel mit der richtigen Tourenzahl (ca. 20 Touren pro Minute) gedreht wird.

Die Werte für G wurden aus den Druckbeobachtungen nach der Gleichung (8) ausgewertet. Tabelle IV gibt die bei Wasserstoff bei 18° gefundenen Werte. Tabelle V gibt die bei Stickstoff bei 16° gefundenen Werte.

Die erste Reihe gibt den Druck p , bei dem beobachtet wurde, die zweite Reihe gibt jeweils den dabei gefundenen Wert G . Man erkennt, daß die bei den niederen Drucken gefundenen Werte annähernd konstant sind. Bildet man für die Beobachtung bei Wasserstoff den Mittelwert aus allen Be-

Tabelle IV.

1	2	3	4	5
p	G (beob.)	Δ	G_1 (ber.)	G (ber.)
0,007	0,538	—	0,538	0,536
0,003	0,543	—	0,572	0,546
0,001	0,546	—	0,616	0,550
0,0009	0,554	+0,5 ‰	0,620	0,550
0,0008	0,555	+0,7 ‰	0,625	0,550
0,0007	0,552	+0,2 ‰	0,630	0,550
0,00055	0,546	-0,9 ‰	0,640	0,550
0,0005	0,550	-0,2 ‰	0,644	0,551
0,0004	0,551	0	0,653	0,551
0,00028	0,551	0	0,667	0,551
0,00026	0,554	+0,5 ‰	0,670	0,551
0,00023	0,547	-0,7 ‰	0,676	0,552
0,00019	0,551	0	0,683	0,552

Tabelle V.

1	2	3	4
p	G (beob.)	G (ber.)	Δ
0,008	0,1431	0,1423	+0,56 ‰
0,006	0,1438	0,1443	-0,35 ‰
0,003	0,1473	0,1477	-0,27 ‰
0,0023	0,1484	0,1485	-0,07 ‰
0,0012	0,1497	0,1498	-0,07 ‰
0,0006	0,1511	0,1505	+0,4 ‰
0,00046	0,1498	0,1507	-0,6 ‰
0,00034	0,1516	0,1509	+0,47 ‰
0,00025	0,1511	0,1510	+0,07 ‰

obachtungen, die unterhalb 0,001 mm angestellt wurden, so erhält man den Wert $G = 0,551$. Die Abweichung der Beobachtung von diesem Mittelwert gibt die dritte Reihe der Tab. IV in Prozenten. Man sieht, daß die Abweichungen unregelmäßig sind und im extremen Fall noch nicht 1 Proz. erreichen.

Um beurteilen zu können, ob bei diesen niederen Drucken der oben gefundene Einfluß der Gashaut auf die äußere Reibung tatsächlich verschwindet, habe ich in der vierten Reihe der Tab. IV die Werte angegeben, wie sie sein würden, wenn bei diesen niederen Drucken die Gashaut für die äußere Reibung allein maßgebend wäre. In diesem Falle müßten die Werte g den aus Gleichung (9) bzw. (15) zu entnehmenden Druckkoeffizienten aufweisen, der aus den Beobachtungen bei höheren Drucken nach Tab. I ermittelt war. Die innere Reibung kann bei diesen Beobachtungen vernachlässigt werden. Dementsprechend sind diese Werte berechnet nach der Formel:

$$G_1 = 0,538 \left(1 - 0,1734 \log \frac{p}{0,007} \right).$$

Man sieht, daß die Unterschiede der so berechneten Werte mit den gefundenen Werten so außerordentlich groß sind, daß über das tatsächliche Bestehen eines Grenzwertes, wie ihn Knudsen berechnet hat, kein Zweifel besteht. Der nach der Knudsenschen Theorie nach Gleichung (13) berechnete absolute Wert für Wasserstoff von 18° ist $G_0 = 0,555$. Die

Übereinstimmung mit dem beobachteten Mittelwert $G = 0,551$ ist befriedigend.

Tab. I hatte uns gezeigt, daß bei größeren Drucken G linear mit $\log p$ sich ändert. Für die größeren Drucke gilt also allgemein die Gleichung:

$$(11) \quad G = G_0 \left(1 - 2\alpha \log \frac{p}{p_1} \right).$$

Bei sehr kleinen Drucken haben wir hier gesehen, daß G konstant wird, wir also setzen können:

$$(12) \quad G = G_0,$$

wobei nach Knudsens Theorie sein soll

$$(13) \quad G_0 = \frac{4\sqrt{2\pi} R^3}{3\sqrt{\rho_1} L}.$$

In einem rechtwinkligen Achsensystem mit den Koordinaten G und $\log p$ stellen diese beiden Gleichungen gerade Linien dar, welche sich bei der Ordinate $\log p_1$ schneiden.

Die Werte für G nähern sich diesen beiden Grenzwerten asymptotisch. Es liegt also nahe, G darzustellen als einen Hyperbelzweig mit den durch die Gleichungen (11) und (12) dargestellten geraden Linien als Asymptoten. G ist dann gegeben durch die Gleichung:

$$(14) \quad G = G_0 \left[1 - \alpha \left(\log \frac{p}{p_1} + \sqrt{\log^2 \frac{p}{p_1} + c^2} \right) \right].$$

Setzen wir in dieser Gleichung $p_1 = 0,007$ mm, $c^2 = 0,126$ und $\alpha = 0,0869$, so genügt diese Gleichung sowohl den Beobachtungen bei großen Drucken, wie den Beobachtungen bei kleinen Drucken.

Für die Beobachtung bei kleinen Drucken setzen wir $G_0 = 0,5535$. Die so berechneten Werte sind in Tab. IV in der Reihe 5 verzeichnet. Sie stimmen mit den beobachteten Werten G gut überein.

Für die Beobachtungen bei großen Drucken ist $G_0 = 0,6$ gesetzt. Die so berechneten Werte sind in Tab. I in der achten Reihe unter b_1' verzeichnet. Sie stimmen mit den be-

obachteten Werten b' fast ebensogut überein, wie die Werte der fünften Reihe, die nach der linearen Interpolationsformel:

$$(15) \quad b' = 0,3738 - 0,1032 \cdot \log p = 0,5958 \left(1 - 0,1734 \cdot \log \frac{p}{0,007} \right)$$

berechnet sind.

In Tab. V sind ebenfalls nach der Gleichung (14) in der dritten Reihe die Werte für G berechnet, indem $G_0 = 0,1524$, $p_1 = 0,005$ und $c^3 = 0,288$ gesetzt ist. Der Wert für α ist aus den Beobachtungen für Wasserstoff entnommen. Die Gleichsetzung der Werte von α erscheint berechtigt, wenn man beachtet, daß die Diffusionsbeobachtungen von Graham, Christiansen u. a. durch poröse Membranen usw. bei Atmosphärendruck, also bei etwa 10^4 mal höheren Drucken gezeigt haben, daß die Durchflußzeiten gleicher Gasvolumina sich ungefähr verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten, also ebenso wie bei diesen niederen Drucken.

Die vierte Reihe der Tab. V gibt die Abweichungen der beobachteten und berechneten Werte in Prozenten ausgedrückt. Man sieht, daß es auch bei Stickstoff bei diesen niederen Drucken möglich war, sehr genaue Werte zu erhalten. Die Beobachtungen bei Stickstoff zeigen ebenso wie die bei Wasserstoff, daß bei diesen niederen Drucken die Werte für G konstant werden. Der Mittelwert aus den Beobachtungen unterhalb $0,001$ mm ist $G = 0,1509$. Er stimmt mit dem nach der Knudsen'schen Theorie nach Gleichung (13) zu erwartenden Wert $G_0 = 0,1482$ befriedigend überein.

Nach der Knudsen'schen Theorie ist das Verhältnis der durchströmenden Menge G von Stickstoff und Wasserstoff umgekehrt gleich der Quadratwurzel aus den Dichtigkeiten der Gase, also gleich $0,267$. Entnehmen wir aus den Tab. IV und V die Mittelwerte aus den Beobachtungen unterhalb $0,001$ mm, so finden wir die Zahl $0,274$, also einen nur um $2,5$ Proz. größeren Wert. Daraus, daß dieser Unterschied größer ist, als wie sich aus den Abweichungen der in Tab. IV und V gegebenen Werte erwarten ließe, kann man nicht folgern, daß diesem Unterschied eine theoretische Bedeutung zukommt. Die Versuche zielen zur Entscheidung der vorliegenden Fragen hauptsächlich auf eine möglichst große Genauigkeit der Relativwerte unter gut definierten Verhältnissen

hin. Aus diesem Grunde ist mit flüssiger Luft gekühlt worden, so daß an der Stelle, an welcher sich die Strömungskapillare befindet, so gut wie keine Dämpfe vorhanden sind und einwandfreie Relativwerte erhalten werden. Gleichzeitig wird durch die Kühlung der Absolutwert in einer Weise beeinflußt, die nur eine annähernde Abschätzung der anzubringenden, kleinen Korrektur gestattet. Der zur Kühlstelle strömende Quecksilberdampf drängt infolge des Diffusionswiderstandes das Gas ebenfalls zur Kühlstelle hin. Das Vorhandensein dieses Diffusionseffektes ließ sich schon bei der Bestimmung des Volumens der Apparatur erkennen, indem der Druckausgleich bei der Kommunikation mit einem bekannten Volumen verschieden ausfiel, wenn einmal Stickstoff, das andere Mal Wasserstoff verwendet wurde. Der wahrscheinlichste Wert der anzubringenden Korrektur ist der, daß der Wert von G für Stickstoff um 3 Proz., der für Wasserstoff um 0,7 Proz. zu erniedrigen ist, wodurch der genannte Unterschied nahezu ausgeglichen wird.

Diese Versuche beweisen, daß die Knudsen'sche Theorie bei Drucken unterhalb 0,001 mm vollkommen zu Recht besteht. Bei höheren Drucken breitet sich, wie der Verfasser gezeigt hat, die Gashaut über die molekularen Unebenheiten der Wand aus. Das bei den Durchströmungsversuchen oberhalb 0,001 mm beobachtete Minimum ist auf die Wirkung der Gashaut zurückzuführen und nicht mit den von Knudsen gegebenen gaskinetischen Überlegungen zu erklären.

6. Einfluß der Gashaut auf die Bewegung der Moleküle.

In den vorhergehenden Kapiteln haben wir gesehen, daß bei Drucken oberhalb 0,001 mm eine Gashaut sich auf dem Glase ausbildet, welche den Durchströmungswiderstand für das Gas vergrößert. Die Strömung des Gases hat man sich bei den niedersten Drucken so vorzustellen, daß die Konzentration der Moleküle im Raum an dem einen Rohrende größer ist als am anderen. Durch die absolut regellose Bewegung der Moleküle wird bewirkt, daß die einseitigen Anhäufungen der Moleküle sich ausgleichen und eine gleichmäßige Verteilung der Moleküle das Resultat ist. Einen hervorragenden Anteil an einem raschen Ausgleich der vorhandenen Dichtigkeitsunter-

schiede haben die Moleküle, welche zufällig unter einem so großen Austrittswinkel sich von der Wand ablösen, daß sie an ein möglichst entferntes Stück des Rohres in einem Flug gelangen, ohne vorher an die Wand zu stoßen. Sind in jedem Raumelement des Gases die Geschwindigkeiten so verteilt, daß keine Bewegungsrichtung bevorzugt ist, so erhält man für die Geschwindigkeit des Druckausgleiches das von Knudsen gegebene Resultat. Sind die Geschwindigkeiten nach allen Richtungen nicht gleichmäßig verteilt, sondern ist z. B. die Bewegungsrichtung senkrecht zur Röhrenwand die bevorzugte, so werden die Moleküle öfter an die Wand stoßen, bis sie von einem zum anderen Ende gelangen, und der Druckausgleich wird somit mehr Zeit beanspruchen, als wie in dem von Knudsen berechneten Fall. Je mehr die Austrittsrichtung der Moleküle senkrecht zur Wand bevorzugt ist, desto größer erscheint somit die Reibung zwischen dem Gas und der Rohrwand. Ist die glatte Rohrwand mit einer Gashaut bedeckt, deren Dichtigkeit nach dem Gasraum hin abnimmt, so haben die Moleküle, welche von der Wand reflektiert werden, beim senkrechten Austritt die kürzeste Strecke in der Gashaut zurückzulegen und werden auf ihrem Wege weniger durch Zusammenstöße mit den Molekülen der Gashaut abgelenkt als andere Moleküle, welche in schräger Richtung sich von der Wand ablösen, so daß der senkrechte Austritt bevorzugt ist.

Die Rechnungen, welche Knudsen unter der einfachen Annahme, daß die Moleküle dem \cos -Gesetz entsprechend, d. h. ohne Vorzugsrichtung im Gasraum, zurückgeworfen werden, zur Ermittlung der durch ein Rohr strömenden Gasmenge angestellt hat, wollen wir jetzt unter der Voraussetzung durchführen, daß das Reflexionsgesetz der Moleküle durch die Bedeckung der glatten Wand mit einer Gashaut kompliziert wird.

Die Dichtigkeit der Gashaut nehme nach dem Gasraum zu ab. Im Abstand l von der Wand sei die freie Weglänge λ . Die unter dem Winkel φ von der Wand reflektierten Moleküle legen in der Schicht der Gashaut von der Dicke dl den Weg $dl/\cos\varphi$ zurück und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese Strecke ohne Zusammenstoß mit den Molekülen der Gashaut zurückgelegt wird, ist bekanntlich $e^{-d l/\lambda \cos\varphi}$. Die Wahr-

scheinlichkeit dafür, daß die ganze Gashaut frei durchlaufen wird, ist

$$-\int_0^{\infty} \frac{dl}{\lambda \cos \varphi}$$

Ist N die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit des Strömungskanales, Ω der arithmetische Mittelwert der Molekülgeschwindigkeiten, σ ein im Abstände r von der Fläche f befindliches, senkrecht zu r stehendes Flächenelement, und strahlt die Fläche f die Moleküle entsprechend der Knudsen'schen Voraussetzung nach dem \cos -Gesetz aus, so wird das Ausstrahlungsgesetz durch die Anwesenheit der Gashaut derart verändert, daß die Anzahl dZ_1 der unter dem Winkel φ von der glatten Fläche f frei durch die Gashaut dringenden Moleküle ist

$$dZ_1 = f N \Omega \frac{\sigma}{4 \pi r^2} \cos \varphi e^{-\int_0^{\infty} \frac{dl}{\lambda \cos \varphi}}.$$

Außerdem werden die Moleküle von der Gashaut selbst reflektiert, und zwar ist die Zahl der aus der Schicht von der Fläche f und der Dicke dl nach einem Zusammenstoß austretenden Moleküle, wenn N' die Anzahl der in dieser Schicht pro Kubikzentimeter angehäuften Moleküle ist, gleich $N' \Omega f dl / \lambda$. Die Zahl der Moleküle, welche das Flächenelement σ durch die darüberliegenden Schichten der Gashaut hindurch unter dem Austrittswinkel φ frei erreichen, ist

$$N' \Omega f dl \frac{1}{\lambda} \frac{\sigma}{4 \pi r^2} \cdot e^{-\int_l^{\infty} \frac{dl}{\lambda \cos \varphi}}.$$

Die Zahl dZ_2 sämtlicher, aus der Gashaut austretender und das Flächenelement σ frei erreichender Moleküle ist somit

$$dZ_2 = \int_0^{\infty} N' \Omega f dl \frac{1}{\lambda} \frac{\sigma}{4 \pi r^2} \cdot e^{-\int_l^{\infty} \frac{dl}{\lambda \cos \varphi}}.$$

Die Gesamtzahl dZ der Moleküle, welche sowohl von der reflektierenden Fläche wie aus der Gashaut selbst kommend das Flächenelement σ erreichen, ist

$$dZ = dZ_1 + dZ_2.$$

Mit genügender Annäherung ist

$$(16) \quad dZ = fN\Omega \frac{\sigma}{4\pi r^2} \left[\left(1 - \frac{2}{3} f_{(p)}\right) \cos \varphi + f_{(p)} \cos^2 \varphi \right].$$

Die Funktion $f_{(p)}$ des Druckes p enthält die Konstanten der Gashaut und verschwindet für $p = 0$. Integriert man Gleichung (16) über die ganze, die Fläche f überdeckende Halbkugel, so erhält man den bekannten Ausdruck für die Gesamtzahl der von der Fläche f ausgesandten Moleküle

$$Z = \frac{1}{4} fN\Omega.$$

In der Röhre Fig. 6 ist die Zahl der von der Fläche f aus in der Richtung r durch das Flächenelement $y d\alpha dy$ hindurchtretenden Moleküle:

$$dZ = fN\Omega \frac{y d\alpha dy \cos \beta}{4\pi r^2} \left[\left(1 - \frac{2}{3} f_{(p)}\right) \cos \varphi + f_{(p)} \cos^2 \varphi \right].$$

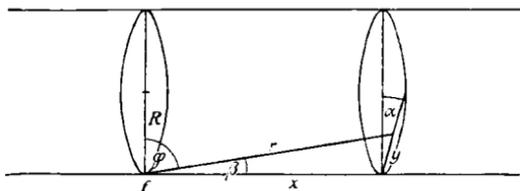


Fig. 6.

Der Druck in dem Rohr nimmt linear mit x zu, so daß

$$N = N_0 \left(1 + \frac{p_1 - p_2}{p} \frac{x}{L} \right),$$

wenn $p_1 - p_2$ die Druckdifferenz an den Enden des Rohres von der Länge L ist und der Druck p der Moleküldichte N_0

entspricht, so daß bei Maxwell'scher Verteilung der Geschwindigkeiten gilt:

$$p = \frac{\pi}{8} \Omega^2 N_0 m,$$

wenn m die Masse eines Moleküls ist. Aus Fig. 6 ergibt sich

$$\cos \beta = \frac{x}{r} \quad \text{und} \quad \cos \varphi = \frac{y}{r} \cos \alpha.$$

Berücksichtigen wir dies alles, so ist die von je zwei ringförmigen Flächenelementen $f = 2\pi R dx$ mit den Ordinaten $+x$ und $-x$ ausgehende Zahl von Molekülen

$$2 dZ = (p_1 - p_2) \frac{R}{L} \sqrt{\frac{8 N_0}{\pi p m}} \left[\left(1 - \frac{2}{3} f_{(p)} \right) + f_{(p)} \cos \alpha y (x^2 + y^2)^{-1/2} \right] \cos \alpha y^2 x^2 (x^2 + y^2)^{-2} d\alpha dy dx.$$

Die Gesamtzahl der durch den Röhrenquerschnitt tretenden Moleküle ist

$$\begin{aligned} Z &= (p_1 - p_2) \frac{R}{L} \sqrt{\frac{8 N_0}{\pi p m}} \\ &\quad \left[\left(1 - \frac{2}{3} p \right) \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos \alpha d\alpha \int_0^{2R \cos \alpha} y^2 dy \int_0^\infty x^2 (x^2 + y^2)^{-2} dx \right. \\ &\quad \left. + f_{(p)} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos^2 \alpha d\alpha \int_0^{2R \cos \alpha} y^3 dy \int_0^\infty x^2 (x^2 + y^2)^{-3/2} dx \right] \\ &= \frac{4}{3} (p_1 - p_2) \frac{R^3}{L} \sqrt{\frac{2 \pi N_0}{p m}} \left(1 - \frac{7}{24} f_{(p)} \right). \end{aligned}$$

Bezeichnen wir die auf die Druckeinheit bezogene Gasdichte $m N_0/p$ mit ϱ_1 , so finden wir für die pro Druckeinheit durch die Röhre hindurchfließende, als Produkt von Druck und Volumen ausgedrückte Gasmenge G , die Beziehung

$$(17) \quad G = \frac{Z m}{\varrho_1 (p_1 - p_2)} = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2 \pi}}{\sqrt{\varrho_1}} \frac{R^3}{L} \left(1 - \frac{7}{24} f_{(p)} \right).$$

Vergleichen wir die Gleichung (17) mit Gleichung (13) und Gleichung (14), so finden wir

$$(18) \quad f_{(p)} = \frac{24}{7} \alpha \left(\log \frac{p}{p_1} + \sqrt{\log^2 \frac{p}{p_1} + c^2} \right).$$

Eine vorzugsweise senkrechte Reflexion der Gasmoleküle hat außer den behandelten Reibungserscheinungen auch gewisse Druckerscheinungen zur Folge. Der senkrechte Reaktionsdruck der Gasmoleküle auf die Wand muß bei senkrechter Reflexion der Moleküle größer sein, als wenn die Moleküle unter geneigtem Winkel abprallen. Verläßt das Molekül von der Masse m die Fläche f unter dem Austrittswinkel φ mit der Geschwindigkeit v , so ist der Reaktionsdruck auf die Fläche $m v \cos \varphi$. Entsprechend Gleichung (16) erzeugen alle dZ' -Moleküle, welche unter dem Winkel φ auf eine im Abstand r befindliche Kugelzone $\sigma = 2 \pi r^2 \sin \varphi d\varphi$ mit der Geschwindigkeit v zufliegen, auf der Fläche f einen Partialdruck

$$\begin{aligned} dp' &= \frac{1}{f} m v \cos \varphi dZ' \\ &= \frac{1}{2} N' m v^2 \left[\left(1 - \frac{2}{3} f_{(p)} \right) \cos^2 \varphi + f_{(p)} \cos^3 \varphi \right] \sin \varphi d\varphi \end{aligned}$$

und integriert

$$(19) \quad p' = \frac{N'}{6} m v^2 \left(1 + \frac{1}{12} f_{(p)} \right).$$

Ist der Abstand zweier Platten A und B (Fig. 7) kleiner als die freie Weglänge, so werden in dem engen Raum zwischen den Platten die auf B auffallenden Moleküle sowohl beim Auftreffen wie beim Abprallen von B die Drucke $p_1 = p_2$ nach Gleichung (19) ausüben, weil bei den von A reflektierten Molekülen der senkrechte Austritt ebenfalls bevorzugt ist. Für den Reaktionsdruck p_3 der von B nach oben reflektierten Moleküle wird ebenfalls Gleichung (19) gelten. Für den Partialdruck p_4 der aus dem Gasraum kommenden Moleküle haben wir in Gleichung (19) $f_{(p)} = 0$ zu setzen, weil bei den von oben kommenden Molekülen durch die häufigen Zusammenstöße im

Gasraum, wie wir voraussetzen dürfen, keine Bewegungsrichtung bevorzugt ist. Somit erhalten wir für die Differenz Δp der Drucke auf der unteren und oberen Fläche von A , wenn wir mit p den Gesamtdruck der ankommenden und reflektierten Moleküle für $f_{(p)} = 0$ bezeichnen,

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{p_1 + p_2 - p_3 - p_4}{2 p_4} = \frac{1}{24} f_{(p)}$$

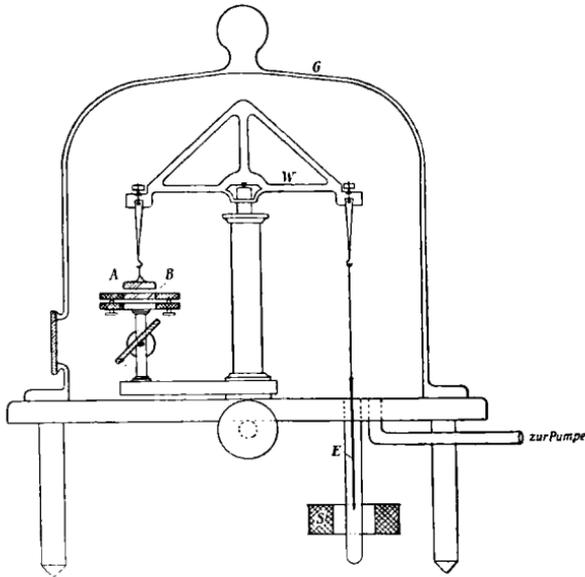


Fig. 7.

und mit Gleichung (18) ist

$$(20) \quad \frac{\Delta p}{p} = \frac{1}{7} \alpha \left(\log \frac{p}{p_1} + \sqrt{\log^2 \frac{p}{p_1} + c^2} \right).$$

Führen wir in Gleichung (20) die Zahlenwerte ein, welche in Kapitel 5 gegeben sind, indem wir setzen:

$$\alpha = 0,0869, \quad p_1 = 0,006 \text{ mm} \quad \text{und} \quad c^2 = 0,2,$$

so erhalten wir für die zusammengehörigen Werte von Δp und p die in Tab. VI in Millimeter angegebenen Werte.

Tabelle VI.

ρ	$\Delta\rho$
0,01	0,00009
0,1	0,00195
1	0,057
10	0,82

Ist die Erklärung der Zunahme der äußeren Gasreibung durch Annahme einer Bevorzugung der senkrechten Reflexion von der Rohrwandung richtig, so müssen zwei benachbarte Platten bei gleicher Temperatur sich gegenseitig in einem solchen Grade abstoßen, wie Tab. VI angibt.

Um die berechnete Abstoßung zu messen, wurde an einem Wagebalken W eine genau geschliffene Gasplatte A aufgehängt (Fig. 7). Die Gegenbelastung konnte variiert werden, indem ein Eisendraht E in die stromdurchflossene, außerhalb des Apparates befindliche Spule S gezogen wurde. Die feste Glasplatte B konnte mittels dreier Stellschrauben genau parallel zur Platte A gestellt werden. Um elektrostatische Anziehungen zu vermeiden, befand sich in der Nähe der Platten ein Poloniumstäbchen. Der Apparat war mit der Glasglocke G überdeckt, um bei den in Tab. VI angegebenen verminderten Drucken beobachten zu können. Durch das Fenster der Glasglocke wurden die Interferenzstreifen zwischen den Glasplatten beobachtet. Die Zahl der Interferenzstreifen in einem Spektroskop gab den Plattenabstand.

Die Beobachtungen mit diesem Apparat ließen nichts von einem Druckeffekt erkennen, wie er nach Gleichung (20) zu erwarten gewesen wäre. Der Effekt war jedenfalls 1000 mal kleiner als wie in Tab. VI angegeben ist.

Diese Versuche zeigen, daß unter den reflektierten Molekülen keine Geschwindigkeitsrichtung bevorzugt ist. Andererseits folgt aus der Existenz einer Gashaut, daß die Gas-moleküle die von der Gashaut bedeckte Stelle unter vorzugsweise senkrechtem Austrittswinkel verlassen. Beide Forderungen lassen sich in Einklang bringen, wenn man berücksichtigt, daß die Glasoberfläche außer den molekularen Unebenheiten noch mechanische, ultramikroskopisch kleine Un-

ebenheiten besitzt, welche vollkommen unregelmäßig verteilt sind. Bei höheren Gasdrucken sind nur die molekularen Unebenheiten mit einer Gashaut zugedeckt, deren Dichtigkeit nach dem Gasraum zu stetig abnimmt. Vergleicht man die mechanischen Unebenheiten mit den Ackerschollen und Furchen, so entsprechen den molekularen Unebenheiten die Sandkörnchen und Steinchen. Der Gashaut entspricht dann eine Reifschicht oder ein feiner Schneebeleg auf den Schollen. Obgleich der senkrechte Reflexionswinkel aus der Gashaut der bevorzugte ist, werden dennoch die Bewegungsrichtungen senkrecht zur Gesamtläche nicht überwiegen können, weil die mechanischen Unebenheiten eine regellose Zerstreung der Moleküle bewirken. Trifft ein Strahl von Molekülen schräg auf eine Platte, so wird der Molekülschwarm auf diejenigen Teile der mechanischen Unebenheiten auftreffen, deren Fläche der Strahlrichtung zugekehrt ist. Sind die mechanischen Unebenheiten mit einer Gashaut überzogen, so verlassen die Moleküle die Fläche vorzugsweise senkrecht zu den Teilen der mechanischen Unebenheiten, welche von den Molekülen getroffen sind, oder welche der Strahlrichtung des Molekülschwarmes zugekehrt sind. Die Moleküle werden somit vorzugsweise nach der Richtung, aus welcher dieselben gekommen sind, d. i. in der Einfallrichtung, zurückgeworfen. Wie leicht einzusehen ist, hat dies zur Folge, daß in dem oben gegebenen Beispiel die einseitigen Molekülanhäufungen in einem Rohr sich weniger rasch ausgleichen und die Strömungsgeschwindigkeit somit langsamer ist, als wenn die Moleküle ganz unabhängig vom Einfallswinkel reflektiert würden. Im Sinn der oben erwähnten Theorie von O. E. Meyer bedeutet die bevorzugte Reflexion in der Einfallrichtung eine Vergrößerung der Größe β und damit ein Anwachsen der äußeren Reibung. Je dichter die Gashaut, je größer der Gasdruck ist, desto mehr muß die äußere Reibung anwachsen. Bei Drucken unterhalb 0,001 mm wird die Gashaut so dünn, daß der richtende Einfluß auf die Reflexion der Moleküle verschwindet und daß infolge der zutage tretenden molekularen Unebenheiten die Moleküle absolut ungeordnet und ganz unabhängig vom Einfallswinkel reflektiert werden. In diesem letzten Falle hat die Knudsen'sche Theorie strenge Gültigkeit.

Ob überhaupt Reflexionsgesetze der Moleküle beim Ein- und Austritt möglich sind, nach welchen der Aktionsdruck der ohne Vorzugsrichtung auftreffenden Moleküle verschieden wird von dem Reaktionsdruck der reflektierten Moleküle, muß prinzipiell unmöglich erscheinen, wenn man den durch Fig. 8 gekennzeichneten Vorgang berücksichtigt. In einem großen Raum befinde sich an einem um M drehbaren Hebel R eine Doppelscheibe AB . Die Fläche A sei vollkommen glatt, die Fläche B sei rau. Beide Flächen seien mit einer Gashaut bedeckt. Von der Fläche B werden die Moleküle nach dem \cos -Gesetz, von der Fläche A unter Bevorzugung der senkrechten Austrittsrichtung reflektiert. Die Folge ist, daß entsprechend Gleichung (20) der Gasdruck bei A größer ist als bei B und somit die Vorrichtung dauernd in der Pfeilrichtung rotieren muß. Wegen der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile ist es daher ausgeschlossen, daß die Moleküle in einer Vorzugsrichtung reflektiert werden, die senkrecht ist oder sonst irgend einen bestimmten von der Einfallrichtung unabhängigen Winkel zur Reflexionsebene bildet.

Die Unmöglichkeit der Existenz einer vorzugsweise senkrechten Reflexion der Moleküle ist auch mit der Annahme mechanisch vollkommen glatter Körper vereinbar, wenn man annimmt, daß die Gashaut den Körper nicht gleichmäßig bedeckt, sondern infolge der molekularen Unruhe sich unregelmäßig zusammenzieht und dauernd in wogender Bewegung befindet, so daß dadurch das Zustandekommen einer vorzugsweise senkrechten Reflexion der Moleküle verhindert wird.

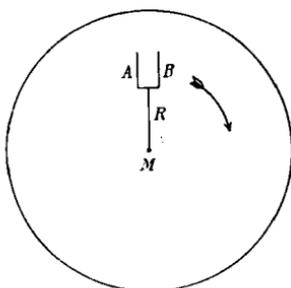


Fig. 8.

Diesen Satz wird man indessen nur aufrecht erhalten können, wenn die Flächen A und B die molekularen Dimensionen größenordnungsweise überragen, denn bei sehr kleinen Körpern scheinen abstoßende Kräfte, wie sie durch Annahme eines bevorzugten senkrechten Austritts der Moleküle bedingt sind, in der Tat aufzutreten. Die Abstoßung der kleinen, bei der Brownschen Bewegung beobachteten Körperchen findet eine zwanglose Erklärung, wenn man annimmt, daß an der

Trennungsfäche des Körperchens und der Flüssigkeit eine verdichtete Schicht vorhanden ist, welche ähnlich wie die Gashaut die senkrechte Reflexion der Moleküle begünstigt. Wird einem Teilchen ein anderes genähert, so müssen dann abstoßende Kräfte aus demselben Grunde auftreten, aus welchem zwei Platten entsprechend Gleichung (20) sich abstoßen müssen. Vollständig würde unseren Betrachtungen die Abstoßung von Staubteilchen in Luft entsprechen.

Die Wirkung der Gashaut auf der Glasoberfläche können wir in der Weise präzisieren, daß wir annehmen, daß von den auf die Wand auftreffenden Molekülen z -Moleküle im Einfallswinkel selbst zurückgeworfen werden, während die übrigen $1-z$ -Moleküle diffus zerstreut werden. Eine derartige Zerlegung hat etwas Unbefriedigendes, wenn man nur eine einzige Einfallrichtung berücksichtigt, weil dann die Verteilung der Bewegungen der reflektierten Moleküle eine ganz unwahrscheinliche wird. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, müßte man ein komplizierteres Reflexionsgesetz annehmen, indem z. B. die Moleküle nach einem Exponentialgesetz mit der Einfallrichtung als der Hauptreflexionsrichtung diffus zerstreut werden. Da indessen wohl nie mit einer einzigen Einfallrichtung, sondern stets mit einem Schwarm von in allen möglichen Richtungen auftreffenden Molekülen gerechnet wird, ist das Bedenken hinfällig und die genannte Zerlegung zulässig. Entsprechend der eingangs erwähnten Maxwell'schen Hypothese könnte man außerdem noch annehmen, daß ein Teil der Moleküle entsprechend den optischen Reflexionsgesetzen zurückgeworfen wird. In diesem Falle müßte die im höchsten Vakuum durch ein Rohr strömende Gasmenge größer sein als wie die Knudsen'sche Formel angibt. Da dies nicht zutrifft, können wir von einer spiegelnden Reflexion der Moleküle absehen.

In der Röhre Fig. 6 sei die Anzahl der Moleküle, welche von der Fläche f in der Richtung r durch diffuse Zerstreung ausgesandt werden, gleich dZ_1 . Entsprechend sei die Anzahl Moleküle, welche in gleicher Richtung auf f auftreffen und durch diffuse Zerstreung von der anderen, in der Richtung r liegenden Stelle der Röhrenwand ausgesandt werden, gleich dZ_2 . Von den ankommenden dZ_2 -Molekülen wird der Anteil

$z \cdot dZ_2$ im Einfallswinkel zurückgesandt, so daß das erstmal im ganzen $dZ_1 + z \cdot dZ_2$ -Moleküle von f ausgesandt werden. Von diesen Molekülen werden $z \cdot (dZ_1 + z \cdot dZ_2)$ im Einfallswinkel von der gegenüber liegenden Fläche reflektiert, so daß das zweitemal im ganzen $dZ_2 + z \cdot dZ_1 + z^2 \cdot dZ_2$ -Moleküle auf f auftreten. Von diesen Molekülen werden $z \cdot (dZ_2 + z \cdot dZ_1 + z^2 \cdot dZ_2)$ im Einfallswinkel von f zurückgeworfen, so daß das drittemal im ganzen $dZ_1 + z \cdot dZ_2 + z^2 \cdot dZ_1 + z^3 \cdot dZ_2$ von f ausgesandt werden. Verfolgen wir dies weiter, so finden wir für die Gesamtzahl dZ der von f ausgesandten Moleküle die Reihe:

$$dZ = dZ_1 \cdot (1 + z^2 + z^4 + z^6 + \dots) + dZ_2 \cdot (z + z^3 + z^5 + z^7 + \dots).$$

Der Wert für Z_1 ergibt sich aus Gleichung (16) und (17), wenn wir mit $1 - z$ multiplizieren und $f(p) = 0$ setzen. Um Z_2 zu erhalten, haben wir außerdem N durch N_2 zu ersetzen, wenn N_2 die in einem Kubikzentimeter enthaltene Anzahl von Molekülen an der Stelle der Rohrwand mit der Abszisse

$$-x \cdot \frac{2 R \cos \alpha - y}{y}$$

ist, von welcher die dZ_2 -Moleküle ausgehen. Unter Berücksichtigung der übrigen, oben gegebenen Substitutionen ist

$$\begin{aligned} Z_2 &= (1-z)(p_1 - p_2) \frac{R}{L} \sqrt{\frac{8 N_0}{\pi p m}} \\ &\left(\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos \alpha \, d\alpha \int_0^{2 R \cos \alpha} y^2 \, dy \int_0^{\infty} x^2 (x^2 + y^2)^{-2} \, dx \right. \\ &\quad \left. - 2 R \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos^2 \alpha \, d\alpha \int_0^{2 R \cos \alpha} y \, dy \int_0^{\infty} x^2 (x^2 + y^2)^{-2} \, dx \right) \\ &= - (1-z) \frac{4}{3} (p_1 - p_2) \frac{R^3}{L} \sqrt{\frac{2 \pi N_0}{p m}}. \end{aligned}$$

Bezeichnen wir noch $m N_0 / p$ mit ϱ_1 , so ist schließlich mit Gleichung (13)

$$Z = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{q_1}} \frac{R^3}{L} \cdot \frac{q_1(p_1 - p_2)}{m} (1 - z) (1 - z + z^2 - z^3 + z^4 - z^5 \dots)$$

$$= \frac{q_1(p_1 - p_2)}{m} \cdot G_0 \frac{1 - z}{1 + z}.$$

Mit Gleichung (14) und (17) erhalten wir für z als Funktion des Totaldruckes p

$$(21) \quad z = \frac{\alpha \left(\log \frac{p}{p_1} + \sqrt{\log^2 \frac{p}{p_1} + c^2} \right)}{2 - \alpha \left(\log \frac{p}{p_1} + \sqrt{\log^2 \frac{p}{p_1} + c^2} \right)}.$$

Im Mittel sind die einzusetzenden Zahlenwerte $\alpha = 0,087$; $p_1 = 0,006$; $c^2 = 0,2$. z nimmt mit steigendem Drucke zu. Bei dem Druck $p = 23,2$ mm, bei welchem für die durchströmende Gasmenge nach Tab. I ein Minimum gefunden wurde, ist $z = 0,45$. Während nach Knudsens Theorie alle Moleküle diffus und unabhängig vom Einfallswinkel zertret werden, finden wir hier, daß bei dem beobachteten Minimalwert nur 55 Proz. der Moleküle diffus zerstreut werden, und daß 45 Proz. der Moleküle infolge der Wirkung der Gashaut in die Einfallrichtung zurückgeworfen werden.

7. Zusammenfassung.

Die Strömung von Wasserstoff durch einen engen, spaltförmigen Querschnitt zwischen zwei Glasplatten wird bei Drucken von Atmosphärendruck bis 0,02 mm untersucht, wobei sich Abweichungen von der Knudsenschen Theorie ergeben. Durch Untersuchung der Strömung von Gasgemischen gelingt es, festzustellen, daß die Reibung zwischen Gas und Gefäßwand durch das Auftreten einer „Gashaut“ beeinflusst ist. Je größer der Totaldruck des Gasgemisches ist, desto mehr bildet sich die Gashaut aus und desto mehr übersteigt die äußere Reibung den nach der Knudsenschen Theorie zu erwartenden Wert. Ferner wird die Strömung von Wasserstoff und Stickstoff durch eine Kapillare bei niederen Drucken bis zu 0,0002 mm untersucht. Bei einer Füllung mit Sauerstoff zeigten die Mac Leodschen Manometer Kapillaritätsstörungen, welche bei diesen sehr empfindlichen Messungen von so großem Ein-

fluß waren, daß die Untersuchungen auf Wasserstoff und Stickstoff beschränkt werden mußten. Durch diese Messungen stellte sich heraus, daß bei Drucken unterhalb 0,001 mm die Knudsen'sche Theorie strenge Gültigkeit hat, daß dagegen bei Drucken oberhalb 0,001 mm die Knudsen'sche Theorie versagt. Der Zusammenhang zwischen der durch die Gashaut modifizierten Bewegung der reflektierten Moleküle und der äußeren Reibung und dem Gasdruck wird rechnerisch verfolgt. Das Versagen eines errechneten Druckphänomens weist im Zusammenhang mit den Rechnungen darauf hin, daß man von der äußeren Reibung eines Gases an einer Glaswand sich folgende Vorstellung zu bilden hat. An Glasoberflächen hat man zweierlei Arten von Unebenheiten zu unterscheiden: molekulare Unebenheiten und ultramikroskopisch kleine, mechanische Unebenheiten. Bei Drucken oberhalb 0,001 mm überziehen sich die molekularen Unebenheiten mit einer Gashaut. Die Gashaut wird nach dem Gasraum zu stetig dünner und beeinflußt die Austrittsrichtung der Gasmoleküle derart, daß der senkrechte Austritt aus der Gashaut bevorzugt ist. Bei schrägem Austritt haben die Moleküle eine längere Strecke in der sehr dichten Gashaut zurückzulegen, so daß der freie Durchtritt um so mehr gehindert ist, je schräger die Austrittsrichtung ist. Bestehen im hohen Vakuum an den Enden einer Röhre Druckunterschiede, d. h. sind in einer Röhre die Gasmoleküle an einem Ende dichter angehäuft als am anderen, so suchen sich diese Dichtigkeitsunterschiede auszugleichen, wobei der von dem einen Rohrende kommende Molekülschwarm von den mechanischen Unebenheiten der Röhrenwand diejenigen Flächenstücke trifft, die ihm zugewandt sind. Von den getroffenen Flächenstücken werden die Moleküle durch die Wirkung der Gashaut vorzugsweise senkrecht reflektiert, so daß der ganze Molekülschwarm der Hauptsache nach in die Richtung, aus der er kam, zurückgeworfen wird. Nach dem anderen Rohrende zu tritt von den zurückgeworfenen Molekülen nur der kleinere Teil aus. Der Ausgleich der ungleichen Molekülanhäufungen — der Druckausgleich — ist somit langsamer als in einem anderen Fall, wenn ohne Gashaut die Moleküle absolut regellos, unabhängig von der Einfallsrichtung von den molekularen Unebenheiten der Wand abgestoßen werden, und zwar

in der Weise, daß nach dem einen Rohrende ebensoviel Moleküle zurückgeworfen wie nach dem anderen Rohrende weiter ausgesandt werden. Diese letzte Voraussetzung ist die Grundlage der Knudsenschen Theorie und trifft nur bei Drucken unterhalb 0,001 mm zu, indem bei diesen Drucken die Gas-haut praktisch verschwindet. Durch das Auftreten der Gas-haut wird die durch ein Rohr in der Zeiteinheit strömende Gasmenge kleiner, die hydrodynamische, äußere Reibung zwischen Gas und Wand größer.

Freiburg i. B., Techn.-Physik. Institut der Universität,
März 1913.

(Eingegangen 16. März 1913.)