der mit dem Gasraum durch eine Silberschrotschicht communicirt.

Leider bin ich jetzt nicht in der Lage, Wärmemessungen ausführen zu können, und so muss ich mich darauf beschränken, die erwähnten Umstände als mögliche Fehlerquellen zu bezeichnen.

Budapest, den 20. Juni 1881.

IV. *Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit von Gasen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur*¹⁾; von L. Graetz.

§ 1. Während die einatomigen Gase physikalisch definiert sind durch zwei Constanten, die moleculare Geschwindigkeit und die moleculare Weglänge; gehört zur Bestimmung der mehratomigen Gase ausser diesen noch die Kenntniss der inneren Kräfte in den Molecülen. Im Fall, dass ein Gas im Gleichgewicht ist, steht seine intramoleculare Energie in einem bestimmten constanten Verhältniss zu der Energie der progressiven Bewegung. Wie sich dagegen die intramolecularen Bewegungen verhalten, wenn das Gas kinetischen oder thermischen Einflüssen unterworfen wird, wie durch Reibung und Wärmeleitung, wissen wir noch nicht. Man definirt die Reibung als bestehend in der Uebertragung des Moments der progressiven Bewegung. Man erhält aus dieser Definition und den experimentell gefundenen Reibungscoefficienten die moleculare Weglänge L für jedes Gas. Es entsteht die Frage: wie muss man die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase definiren, welchen Antheil muss man der intramolecularen Energie bei der Wärmeleitung zuschreiben, um aus dieser Definition und dem experimentell gefundenen Werthe des Wärmeleitungsvermögens denselben Werth für L zu erhalten. Dieser Weg der einseitigen Definition ist nicht der correcte, aber zur ersten Orientirung erlaubt.

1) Habilitationsschrift. München 1881.

Bei der Einführung der intramolecularen Energie in die Definition der Wärmeleitung nehmen Maxwell und Clausius zwei Grenzfälle an. Maxwell¹⁾ legte seiner Berechnung stillschweigend die Annahme zu Grunde, dass die progressive und die intramoleculare Energie sich genau in demjenigen Verhältnisse an der Wärmeleitung betheiligen, in welchem sie in dem Gase stehen, falls es im Gleichgewicht ist, oder mit anderen Worten, dass die Energie der intramolecularen Bewegung ebenso schnell fortgeleitet wird wie die der progressiven Bewegung. Aber schon die ersten Beobachtungen Stefan's²⁾ zeigten, dass die aus dieser Annahme berechneten Werthe viel zu gross sind, und schon Stefan schloss daraus, dass die intramoleculare Energie sich weit weniger an der Wärmeleitung betheiligt, als Maxwell annahm. Boltzmann³⁾ bemerkte dann, dass die Versuche von Stefan und Winkelmann sich im ganzen befriedigend darstellen lassen unter der Annahme, dass von der intramolecularen Energie nicht verhältnissmässig ebenso viel fortgeleitet würde, wie von der progressiven, sondern dass von ihr nur $\frac{3}{13}$ ihres Betrages weggeleitet würden. Ein anderes Verhältniss hat O. E. Meyer⁴⁾ aufgestellt. Da die mit dem Stefan'schen Apparate erhaltenen Zahlen, wie Stefan⁵⁾ selbst sagt, nicht ganz exact sind, so beweist diese Darstellung nur, dass die Wärmeleitung hauptsächlich in der Uebertragung von progressiver Energie besteht. Der zweite extreme Fall, den zuerst Clausius⁶⁾ bei seiner Theorie der molecularen Stösse der Berechnung zu Grunde gelegt hat, ist der, dass die Wärmeleitung nur von der Energie der progressiven Bewegung abhängt, und dass die Molecüle beim Zusammenstoss sich nur verschwindend wenig intramoleculare Energie mittheilen. Auch in die Maxwell'sche Theorie der fünften Potenzen hat Boltzmann⁷⁾ später diese Annahme eingeführt.

1) Maxwell, Phil. Mag. (4) 35. p. 216. 1868.

2) Stefan, Wien. Ber. 65. (2) p. 45. 1872 u. 72. (2) p. 69. 1875.

3) Boltzmann, Wien. Ber. 72. (2) p. 458. 1875.

4) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, p. 197. 1877.

5) Stefan, Wien. Ber. 72. (2) p. 73. 1875.

6) Clausius, Pogg. Ann. 115. p. 1. 1868.

7) Boltzmann, Wien. Ber. 72. (2) p. 458. 1875.

Nach der Clausius'schen Theorie ist der Wärmeleitungscoefficient, wenn man das Maxwell'sche Vertheilungsgesetz annimmt und möglichst streng rechnet¹⁾:

$$k = 1,530 \, \eta \, c_v,$$

worin η der Reibungscoefficient und c_v die specifische Wärme bei constantem Volumen ist. Aus der Maxwell'schen Theorie folgt nach Boltzmann für diesen Fall:

$$k = \frac{15}{4} (\alpha - 1) \, \eta \, c_v,$$

worin α das Verhältniss der specifischen Wärmen c_p/c_v ist. Die nach den beiden Theorien berechneten Werthe für k stimmen im allgemeinen nicht überein. Bei Luft, H_2 , N_2 , O_2 , CO, NO sind aber die Differenzen nicht sehr bedeutend. Für die drei Gase, Luft, Wasserstoff und Kohlensäure, die im Folgenden untersucht sind, stelle ich die aus beiden Theorien berechneten Zahlen zusammen, indem ich die Werthe von η und c_v aus der Zusammenstellung von O. E. Meyer²⁾ entnehme.

	k_0 nach	
	Clausius	Boltzmann
Luft	0,000 049 2	0,000 048 8
Wasserstoff	0,000 349 7	0,000 330 1
Kohlensäure	0,000 040 7	0,000 030 4

Am sichersten ist noch der Werth für Luft zu berechnen, und deshalb wird ein Vergleich der experimentell gefundenen Werthe von k_0 für Luft mit dem berechneten die Entscheidung liefern können, welchen Antheil die progressive Energie, und welchen die intramoleculare Energie an der Wärmeleitung hat. Nun ergeben meine Versuche für Luft den Werth $k_0 = 0,000 048 4$, und die Versuche von Kundt und Warburg³⁾ ergeben, nachdem der Wasserwerth ihres Thermometers bestimmt ist, gerade den Werth $k_0 = 0,000 049 2$, die also beide mit den oben berechneten Werthen übereinstimmen. Es folgt aus diesen Zahlen, dass

1) O. E. Meyer l. c. p. 188.

2) ibid. p. 193.

3) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 156. p. 198. 1875.

die der Clausius'schen Berechnung zu Grunde liegende Annahme durch die Erfahrung bestätigt wird. Bei der Wärmeleitung tritt die intramoleculare Energie nur in unmessbar geringer Menge ins Spiel, vielmehr besteht die Wärmeleitung in der Uebertragung von nur progressiver Energie, ebenso wie die Reibung in der Uebertragung des Moments nur der progressiven Bewegung besteht. In diesem Sinne kann man kurz sagen, für Reibung und Wärmeleitung verhalten sich auch die mehratomigen Molecüle wie materielle Punkte.

Ausser über die absoluten Werthe des Wärmeleitungsvermögens stellen die beiden Theorien noch Forderungen auf über die Abhängigkeit der Wärmeleitung von Druck und Temperatur. In Bezug auf den Druck fordern sie beide die Unabhängigkeit des Wärmeleitungsvermögens von demselben (natürlich nur bis zu einer gewissen unteren Grenze). Diese Forderung ist durch die Versuche von Stefan, Kundt und Warburg und Winkelmann¹⁾ bestätigt. Eine Ausnahme, die Winkelmann²⁾ neuerdings beim Aethylen constatirt haben will, lässt sich durch die von ihm nicht berücksichtigte Absorption der strahlenden Wärme durch das Aethylen erklären, wie weiter unten gezeigt werden wird.

In Bezug auf die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur gehen die Forderungen beider Theorien auseinander. Die Clausius'sche Theorie verlangt, dass die Wärmeleitung sich ändere wie die Wurzel aus der absoluten Temperatur, die Maxwell'sche, dass sie sich wie die absolute Temperatur ändere. Für den Reibungscoefficienten, für den die beiden Theorien eben diese Abhängigkeit von der Temperatur verlangen, ergaben die Versuche für die zweiatomigen Gase ein Steigen mit der Temperatur wie $T^{\frac{1}{2}}$ oder $T^{\frac{3}{2}}$. Erklärt wird diese Abweichung von der (Clausius'schen) Theorie durch eine Verkleinerung des Molecularquerschnitts bei höherer Temperatur. Diese ad hoc gemachte Erklärung, die an sich etwas recht Unwahrscheinliches hat³⁾, wird hin-

1) Winkelmann. Pogg. Ann. 156. p. 497. 1875.

2) Winkelmann, Wied. Ann. 11. p. 474. 1880.

3) Gegen diese Erklärung würde auch sprechen, wenn es sich be-

fällig gemacht durch die im Folgenden sich ergebende Thatsache, dass der Wärmeleitungscoefficient für Luft und Wasserstoff sich höchstens proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur ändert. Die entgegengesetzten Resultate Winkelmann's¹⁾, der Aenderungen bis zu T^3 gefunden hat, rühren von verschiedenen störenden Umständen her, die später angegeben werden.

§ 2. Methode und Apparate.

Alle Versuche über Wärmeleitung von Gasen sind nach der Dulong-Petit'schen Methode der Abkühlung angestellt worden. Auch bei den vorliegenden Versuchen musste, nachdem einige andere Methoden, die ich versucht hatte, an der ausserordentlichen Temperaturleitungsfähigkeit der Gase gescheitert waren, auf diese Beobachtungsweise zurückgegangen werden. Die Methode leidet an dem doppelten Uebelstande, dass 1) von dem Thermometergefäss ausser durch Wärmeleitung auch noch durch Strahlung Wärme abgegeben wird und dass 2) die aus den Versuchen zu berechnende Wärmeleitungsconstante, die sich ja mit der Temperatur ändert, sich auf eine nicht leicht anzugebende Temperatur bezieht. Die Strahlung suchte Stefan durch Metallgefässe mit sehr geringer Zwischenschicht zu verkleinern, Winkelmann suchte sie durch Differenzbeobachtungen zu eliminiren; Kundt und Warburg endlich, wie früher Narr²⁾, bestimmten die durch Strahlung übergeführte Wärmemenge direct, welches offenbar der sicherste Weg ist. Die Variation der Abkühlungsgeschwindigkeit mit der Temperatur vernachlässigte Stefan, Winkelmann suchte sie angenähert zu berücksichtigen, Kundt und Warburg endlich bestimmten sie direct aus den Beobachtungen durch Interpolation.

Ein dritter Uebelstand der Methode, auf den wohl noch stätigte, was E. Wiedemann gefunden hat (Arch. d. scienc. phys. et nat. 56. p. 273. 1876) dass der Exponent der absoluten Temperatur bei höheren Temperaturen wieder kleiner wird. Doch da die Apparate von Wiedemann keine absoluten Werthe ergeben, so muss die Bestätigung dieses Verhaltens abgewartet werden.

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 497. 1876 u. 159. p. 177. 1876.

2) Narr, Pogg. Ann. 142. p. 123. 1871.

nicht aufmerksam gemacht worden ist¹⁾, ist folgender. Da bei allen Versuchen ausser der durch Leitung übergeführten Wärmemenge auch noch durch Strahlung Wärme abgegeben wird, so ist eine einfache Addition und Subtraction dieser Wärmemengen nur dann erlaubt, wenn die Gase die strahlende Wärme nicht theilweise absorbiren. Es ist weiter voranzusetzen, dass Gase, welche bei niedriger Temperatur wenig Wärme absorbiren, bei höherer Temperatur doch eine mehr oder minder beträchtliche Absorption zeigen werden. Findet aber Absorption statt, so ist es natürlich nicht mehr erlaubt, von der gesammten übergeführten Wärmemenge die durch Strahlung übergeführte abzuziehen, vielmehr wird der Vorgang und die Berechnung dann viel complicirter (s. § 8). Es haben meine Versuche mit Kohlensäure bei höherer Temperatur Abweichungen gezeigt, die ich mir nur durch Absorption der strahlenden Wärme erklären kann.

Da Apparate aus Metall, wie die Stefan'schen, bei höheren Temperaturen nicht anzuwenden sind, so wurden die nachfolgenden Beobachtungen an Glasapparaten angestellt, und es wurde aus den angegebenen Gründen die Beobachtungsweise von Kundt und Warburg angewandt.

Die Beschreibung eines der benutzten Apparate und der speciellen Beobachtungsmethode ist in einer früheren Arbeit²⁾ angegeben, in der auch die Zahlen enthalten sind, die zur Bestimmung der Strahlung dienen. Eine Abbildung ähnlicher Apparate ist in Pogg. Ann. 155. Taf. IX Fig. 2 zu finden; nur sind bei meinen Apparaten die Thermometer in den Hals der Kugel eingeschmolzen.

Im Folgenden sind die Beobachtungen an zwei Apparaten von Geissler's Nachfolger angegeben, deren Dimensionen folgende sind:

	Apparat I	Apparat II
Radius der äusseren Kugel r_2	2,9775 cm	2,8698 cm
Radius der Thermometerkugel r_1	0,4230 „	0,4092 „
Länge des Stiels l	15,6 „	14,7 „
Radius des Stiels s	0,1753 „	0,1808 „
Gewicht des Hg in der Kugel bei 20° C.	2,2641 g	1,8979 g
Gewicht des Glases der Kugel g	0,3171 „	0,3060 „

1) Beetz berührt diesen Punkt Wied. Ann. 7. p. 451. 1879.

2) Graetz, Wied. Ann. 11. p. 913. 1880.

Daraus ergeben sich die Wasserwerthe:

	Apparat I	Apparat II
C_0	0,13205	0,11717
C_{100}	0,13311	0,11900
C_{182}	0,13475	0,12054

Da die spezifische Wärme des Glases doch an einiger Unsicherheit leidet, so wurde die Verringerung des Gewichtes des Quecksilbers in der Thermometerkugel bei höheren Temperaturen nicht in Rechnung gezogen. Es wird aber an den betreffenden Stellen, wo dies in Betracht kommt, darauf aufmerksam gemacht werden, welchen Einfluss die Berücksichtigung dieses Umstandes auf das Resultat haben würde. Zur Berechnung der Wasserwerthe ist die spezifische Wärme des Quecksilbers constant angenommen worden = 0,00332¹⁾ und die des Glases nach Dulong und Petit²⁾ bei 0° 0,177, bei 100° 0,183, bei 182° 0,188.

Die Thermometer wurden corrigirt und durch Vergleich mit einem Normalthermometer die Temperaturen auf das Luftthermometer reducirt. Die angegebenen Zahlen sind die reducirten. Die Correction der Thermometerangaben wegen des herausragenden Fadens wurde nicht angebracht.

Nach Beendigung eines Theiles der Versuche wurde an den Apparat I eine andere Kugel angeschmolzen, deren Radius $r_2 = 3,0011$ cm war. Der Apparat mit dieser Kugel ist als I_a bezeichnet.

Die Theorie der Versuche ist von Kundt und Warburg ausführlich gegeben worden. Sie haben auch experimentell gezeigt, was Oberbeck³⁾ dann theoretisch bewiesen hat, dass man die Strömungen in den Gasen durch Verringerung des Druckes beseitigen kann.

Die Strahlung wird im Folgenden — vollkommene Diathermansie vorausgesetzt — als unabhängig von der Natur des durchstrahlten Mediums vorausgesetzt. Das ist sie nach Clausius⁴⁾ und Quintus Icilius⁵⁾ nicht. Doch sind die

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 159. p. 152. 1876.

2) Dulong u. Petit, Ann. d. chim. et de phys. 7. (1) p. 148. 1817.

3) Oberbeck, Wied. Ann. 7. p. 271. 1879.

4) Clausius, Pogg. Ann. 121. p. 24. 1864.

5) Q. Icilius, Pogg. Ann. 127. p. 30. 1866.

Brechungsexponenten der Gase so wenig von einander verschieden, dass diese Vernachlässigung erlaubt ist.

§ 3. Die Beobachtungen.

Im Folgenden sind die gesammten Beobachtungen angegeben, welche ich für die drei Gase: Luft, Wasserstoff und Kohlensäure und für die reine Strahlung mit den beiden Apparaten erhalten habe. Die Strahlungsbeobachtungen sind unter der Rubrik $p = 0$ beigesetzt. Die vollständige Zusammenstellung der Beobachtungen lässt einerseits den Einfluss der Strömungen erkennen, und zeigt andererseits sofort, welche Beobachtungen zur Berechnung der Leitungscoefficienten genommen werden können.

Tabelle I siehe p. 240 bis 242.

§ 4. Berechnung der Strahlungsbeobachtungen.

Alle Beobachtungen lassen sich, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, schon recht genau darstellen unter der Annahme, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit die Form hat:

$$v = v_0 + v_1 t.$$

Man hat danach die Differentialgleichung:

$$-dt = \alpha t(1 + \beta t) d\vartheta,$$

worin ϑ die Zeiten und t die Temperaturen bedeuten, letztere gerechnet von der Temperatur des Bades an. Das Integral der Gleichung ist:

$$\vartheta \log e = \frac{1}{\alpha} \log \left(\frac{1 + \beta t t_0}{1 + \beta t_0 t} \right),$$

wo t_0 die Temperatur für $\vartheta = 0$ ist.

Nach dieser Formel hat man aus den Beobachtungen die α und β zu berechnen, und die so gefundenen α geben die Abkühlungsgeschwindigkeiten für die Temperatur des Bades an. Um β aus den Beobachtungen zu berechnen, hat man durch Interpolation zwei Paare von Temperaturen 1 und 2 zu bestimmen, für welche $\vartheta_1 - \vartheta_2$ denselben Werth hat, und hat dann, wenn diese mit t_1, t_2, t_3, t_4 bezeichnet werden, die Gleichung (auf p. 243)¹⁾:

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 142. p. 514. 1871.

Tabelle I.

1. Apparat I.

A. Niedere Temperaturen (60—20°).

t	1. Luft				2. Wasserstoff				3. Kohlensäure				4. Strahlung	
	$p =$ 760	260	68	19	9	760	250	64	22	760	250	66	21	6,5 $p = 0$
63,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
57,8	12	16	19	20	20	4	5	5	5	14	18	23	26	41
52,6	25	33	41	43	44	9	11	11	11	30	39	48	55	88
47,4	41	52	65	69	69	14	17	17	18	47	62	76	86	143
42,2	58	75	92	96	98	19	23	23	24	67	89	109	123	204
37,0	78	101	123	128	130	26	31	32	33	91	119	146	165	275
31,7	101	129	159	166	168	34	40	41	42	119	153	190	212	356
26,5	129	167	202	210	212	44	51	52	53	152	198	244	268	454
21,2	164	211	256	265	267	57	64	65	66	195	252	308	337	587

B. Mittlere Temperaturen (160—120°).

t	1. Luft				2. Wasserstoff				3. Kohlensäure				4. Strahlung	
	$p =$ 760	260	98	33	9	760	240	103	66	22	6,5 $p = 0$	0	0	0
163,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
158,7	9	10	10,5	11	12	3	4	4	13	13	18	17	17	17
153,8	18	21	22	24	24	7	8	8	26	27	27	36	36	36
148,8	28	34	36	38	38	11	12	13	41	43	43	58	58	58
143,9	39	48	51	53	53	16	17	18	58	60	60	83	83	83
138,9	52	64	69	71	71	21	23	24	77	80	80	110	110	110
134,0	67	82	88	90	90	26	29	30	97	103	102	142	142	142
126,0	83	104	111	114	114	34	36	37	126	129	129	179	179	179
124,0	105	129	139	141	141	43	46	46	158	161	161	224	224	224

C. Hohe Temperaturen (235—200°).

(Fortsetzung von Tab. I.)

t	1. Luft					2. Wasserstoff					3. Kohlensäure					4. Strahlung		
	$p =$ 720	340	120	64	20	4	760	260	110	94	64	760	220	191	62	14	12	$p = 0$
235,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0
230,9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11
226,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	24
221,4	10	11	11	12	11	12	3	3	4	4	4	11	11	11	13	12	13	40
216,7	20	22	24	24	23	25	6	6	8	9	—	20	23	24	27	26	27	57
211,9	33	36	38	39	39	41	12	11	14	14	16	33	38	38	42	43	42	76
207,2	48	52	55	55	56	59	18	18	20	21	23	49	55	55	62	62	59	99
202,4	67	72	75	77	78	81	26	26	27	29	32	68	76	77	85	87	88	128

2. Apparat II.

A. Niedere Temperaturen (60—20°).

t	1. Luft					2. Wasserstoff					3. Kohlensäure					4. Strahlung		
	$p =$ 745	400	100	35	5	740	300	85	20	20	740	350	70	10	1	$p = 0$		
60,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
56,6	12,5	12,5	16	17	—	4,5	4,5	4,5	5	5	12,5	14	19	22	21,5	37	37	37
50,5	26	26,5	35	36	97	—	—	9,5	—	—	26,5	30,5	42	—	46,5	79	79	79
45,5	39	41	56	59,5	80	13	14,5	—	15	15	42,5	49	66,5	74	74	126	126	126
40,5	55	60	78	84	83	18,5	20	21	21,5	21,5	61	70	95	104	105	180	180	180
35,5	71	81	105,5	112	111	25	27	28	28	28	82	93	123	140	141	242	242	242
30,5	95	105	136	144	144	32	35,5	35,5	36,5	36,5	108	—	167	181	182	315	315	315
25,5	121	134	174	184	182	41	44,5	45	46	46	139	197,5	213	229	231	404	404	404
20,5	154	172	221	233	231	52,5	56,5	56,5	58	58	178	198,5	272	290	291	517	517	517

(Fortsetzung von Tab. I.)

B. Mittlere Temperaturen (100—120°).

<i>t</i>	<i>p</i> = 745	1. Luft					2. Wasserstoff					3. Kohlensäure					4. Strahlung	
		400	100	35	5		740	300	85	20		740	350	70	10	1	<i>p</i> = 0	
161,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
156,5	8,5	9	11	11	11	3	3	4	3,5	9	9	11,5	12	12	12	16	16	
151,5	17,5	19	23	23	23,5	7	7	—	—	19	20	25	26	26	26	34	34	
146,4	27,5	30	36	36,5	36	11	11	12	11	29	31	39,5	40,5	41	41	54	54	
141,3	39	42,5	51	51,5	52	15	15,5	16	16	41	45	55,5	56	58	58	78	78	
136,3	51,5	56,8	67,5	69	70	20	21	21	21	54,5	60	74	76	76	78	103	103	
131,2	67	74	87	89	90	26,5	27	—	27	71	78	97	99	99	100,5	136	136	
126,2	85	93	110	112	114,5	33	34	35	34	90	99,5	122	124	124	127,5	172	172	
121,1	107	118	138	140	144	41	42,5	42	42,6	113	125	154	157	157	160	219	219	

C. Hohe Temperaturen (233—200°).

t	1. Luft		2. Wasserstoff		3. Kohlensäure		4. Strahlung $p = 0$
	$p =$ 70	20	300	120	80	20	
223,3	0	0	0	0	0	0	0
228,1	10	10	—	—	11	11	12
223,0	21	21	6	—	23	23	25
217,9	32	33	10	11	34	35	42
212,8	45	45	14	16	51	52	62
207,6	59	60	19	21	70	71	84
202,5	79	80	26	29	92	93	112

$$\beta \left(\frac{1}{t_1 t_3} - \frac{1}{t_1 t_4} \right) = \frac{t_1 + t_4}{t_1 t_4} - \frac{t_2 + t_3}{t_2 t_3}.$$

Die Berechnung der β aus den Beobachtungen ist keine sehr genaue; doch ist dies nur eine Correctionsgrösse. Ist β bekannt, so ergibt sich α leicht aus der Integralformel. Die Abweichung der berechneten Werthe von den beobachteten erreicht nie 1% der letzteren. In der folgenden Tabelle II sind die Strahlungsbeobachtungen aus beiden Apparaten für die niederen und mittleren Temperaturen so berechnet¹⁾:

Tabelle II.

1. Apparat I.

$\alpha_s = 0,001\ 559$ $\beta = 0,0051$				$\alpha_s = 0,003\ 756$ $\beta = 0,0039$			
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
63,0	0	0		163,6	0	0	
57,8	41	42,1	-1,1	158,7	17	17,2	-0,2
52,6	88	88,9	-0,9	153,8	36	36,3	-0,3
47,4	143	142,6	+0,4	148,8	58	58,0	$\pm 0,0$
42,2	204	203,3	+0,7	143,9	83	81,9	+1,1
37,0	275	273,5	+1,5	138,9	110	109,6	+0,4
31,7	356	357,9	-1,9	134,0	142	141,0	+1,0
26,5	454	457,8	-3,8	129,0	179	178,8	+0,2
21,2	587	585,6	+1,4	124,0	224	224,5	-0,5

2. Apparat II.

$\alpha_s = 0,001\ 727$ $\beta = 0,0060$				$\alpha_s = 0,003\ 858$ $\beta = 0,0067$			
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
60,6	0	0		161,7	0	0	
55,6	37	37,0	$\pm 0,0$	156,6	16	15,9	+0,1
50,5	79	79,2	-0,2	151,5	34	33,8	+0,2
45,5	126	126,1	-0,1	146,4	54	54,1	-0,1
40,5	180	179,7	+0,3	141,3	78	77,2	+0,8
35,5	242	241,9	+0,1	136,3	103	103,6	-0,6
30,5	315	315,5	-0,5	131,2	136	135,4	+0,6
25,5	404	404,0	$\pm 0,0$	126,2	172	173,0	-1,0
20,5	517	515,2	+1,8	121,2	219	221,2	-2,2

1) Wenn man die Strahlungsbeobachtungen an dem zweiten Apparat ebenso, wie es in der erwähnten früheren Arbeit geschehen ist, zur Prüfung des Stefan'schen Strahlungsgesetzes benutzt, so erhält man für das absolute Emmissionsvermögen σ [10¹²] die drei Werthe 1,093, 1,087, 1,097, die mit den früher gefundenen Zahlen 1,086, 1,057, 1,085, gut übereinstimmen.

§ 5. Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit k_0 für Luft und des Temperaturcoefficienten γ derselben.

Zur Berechnung der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur werden im Folgenden aus später zu erörternden Gründen nur die Beobachtungen zwischen 60 und 20° und zwischen 160 und 120° benützt. Es müssen dann aus der Tabelle I diejenigen Beobachtungen herausgenommen werden, bei welchen die Strömungen keinen Einfluss mehr haben. Danach können also zur Berechnung der Wärmeleitungsfähigkeit der Luft bei 0° dienen die Beobachtungen bei $p = 19$ und $p = 9$ beim Apparat I und bei $p = 35$ und $p = 5$ beim Apparat II. Die vollständige Berechnung dieser Versuche ist enthalten in:

Tabelle III.

1. Apparat I.

$p = 19$				$p = 9$			
$\alpha = 0,003853$		$\beta = 0,0016$		$\alpha = 0,003811$		$\beta = 0,0016$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
63,0	0	0		63,0	0	0	
57,8	20	20,3	-0,3	57,8	20	20,6	-0,6
52,6	43	42,8	+0,2	52,6	44	43,3	+0,7
47,4	69	67,8	+1,2	47,4	69	68,5	+0,5
42,2	96	96,0	$\pm 0,0$	42,2	98	97,0	+1,0
37,0	123	128,0	$\pm 0,0$	37,0	130	129,4	+0,6
31,7	168	166,0	$\pm 0,0$	31,7	168	167,9	+0,1
26,5	210	210,3	-0,3	26,5	212	212,7	-0,7
21,2	265	266,1	-1,1	21,2	267	269,1	-2,1

2. Apparat II.

$p = 35$				$p = 5$			
$\alpha = 0,004188$		$\beta = 0,00306$		$\alpha = 0,004212$		$\beta = 0,00306$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
60,6	0	0		60,6	0	0	
55,6	17	17,4	-0,4	55,6	—	—	
50,5	38	37,2	+0,8	50,5	37	37,0	$\pm 0,0$
45,5	59,5	58,9	+0,6	45,5	60	58,6	+1,4
40,5	84	83,5	+0,5	40,5	83	83,0	$\pm 0,0$
35,5	112	111,7	+0,3	35,5	111	111,1	-0,1
30,5	144	144,6	-0,6	30,5	144	143,8	+0,2
25,5	184	184,0	$\pm 0,0$	25,5	182	183,0	-1,0
20,5	233	232,7	+0,3	20,5	231	231,4	-0,4

Man erkennt, dass die berechneten Werthe sich den beobachteten gut anschliessen. Nimmt man also diese Dar-

stellung an, dann berechnet sich k_0 aus den α , wie man aus der Arbeit von Kundt und Warburg ersieht, nach der Formel:

$$k_0 = \frac{(r_2 - r_1) C_0}{4 \pi r_1 r_2} (\alpha - \alpha_s).$$

Nun ist für den Apparat I im Mittel:

$$\alpha = 0,003\,832 \quad \alpha_s = 0,001\,559.$$

Daraus folgt $k_0 = 0,000\,048\,44$.

Für den Apparat II ist im Mittel:

$$\alpha = 0,004\,200 \quad \alpha_s = 0,001\,727.$$

Daraus folgt $k_0 = 0,000\,048\,31$.

Als Mittel aus beiden Zahlen erhält man also:

$$k_0 = 0,000\,048\,38 \frac{\text{gramm}}{\text{centim. seconde}}.$$

Dass die beiden Werthe nur um $\frac{1}{2}\%$ von einander abweichen, ist zufällig. Eine solche Genauigkeit lässt die Berechnungsweise nicht zu.

Dieser Werth von k_0 stimmt gut überein mit dem aus den Beobachtungen von Kundt und Warburg¹⁾ sich ergebenden. Hr. Prof. Kundt hatte die Freundlichkeit, mir den Originalapparat, mit dem die Beobachtungen von Kundt und Warburg angestellt worden waren, zu überlassen, um den Wasserwerth des Thermometers möglichst genau zu bestimmen, was nur durch Zerschneiden des Apparates ausführbar war. Ich erhielt so $C_0 = 0,161\,34$, und daraus ergibt sich Luft:

$$k_0 = 0,000\,049\,2 \frac{\text{gramm}}{\text{centim. seconde}}.$$

Diese Zahlen stimmen bis auf $1\frac{1}{2}\%$ überein, während die Abweichungen von den Stefan'schen und Winkelmann'schen Werthen 12, resp. 7% betragen. Wie schon in der Einleitung erwähnt, verlangt die Clausius'sche Berechnungsweise gerade diesen absoluten Werth des Wärmeleitungsvermögens.

Um ferner die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur zu finden, sind ebenso die Versuche bei der mittleren Temperatur in folgender Tabelle berechnet:

1) Kundt und Warburg, Pogg. Ann. 156. p. 186. 1873.

Tabelle IV.

1. Apparat I.

$p = 33$				$p = 9$			
$\alpha = 0,006\ 393$		$\beta = 0,0018$		$\alpha = 0,006\ 393$		$\beta = 0,0018$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
163,6	0	0		163,6	0	0	
158,7	11	11,3	-0,3	158,7	12	11,3	+0,7
153,8	24	23,7	+0,3	153,8	24	23,7	+0,3
148,8	38	37,6	+0,4	148,8	38	37,6	+0,4
143,9	53	52,9	+0,1	143,9	53	52,9	+0,1
138,9	71	70,5	+0,5	138,9	71	70,5	+0,5
134,0	90	90,2	-0,2	134,0	90	90,2	-0,2
129,0	114	113,7	+0,3	129,0	114	113,7	+0,3
124,0	141	142,0	-1,0	124,0	141	142,0	-1,0

2. Apparat II.

$p = 100$				$p = 35$			
$\alpha = 0,007\ 083$		$\beta = 0,001\ 95$		$\alpha = 0,006\ 890$		$\beta = 0,002\ 27$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
161,7	0	0		161,7	0	0	
156,6	11	10,9	+0,2	156,6	11	10,9	+0,1
151,5	23	22,8	+0,2	151,5	23	23,0	$\pm 0,0$
146,4	36	36,1	+0,1	146,4	36,5	36,5	$\pm 0,0$
141,3	51	51,0	$\pm 0,0$	141,3	51,5	51,7	-0,2
136,3	67,5	67,7	-0,2	136,3	69	68,7	+0,3
131,2	87	87,4	-0,4	131,2	89	88,7	+0,3
126,2	110	110,4	-0,4	126,2	112	112,1	-0,1
121,1	138	139,0	-1,0	121,1	140	141,3	-1,3

$p = 5$				$\alpha = 0,006\ 863$			
$\alpha = 0,006\ 863$		$\beta = 0,003\ 86$		$\alpha = 0,006\ 863$		$\beta = 0,003\ 86$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
161,7	0	0		136,3	70	69,5	+0,5
156,6	11	10,9	+0,1	131,2	90	90,2	-0,2
151,5	23,5	23,1	+0,4	126,2	114,5	114,5	$\pm 0,0$
146,4	36	36,7	-0,7	121,2	144	145,0	-1,0
141,3	52	52,1	-0,1				

Es ergibt sich also im Mittel zur Berechnung von k_{100} :

aus Apparat I $\alpha = 0,006\ 393$ $\alpha_s = 0,003\ 765$

und daraus $k_{100} = 0,000\ 056\ 73$,

aus Apparat II $\alpha = 0,006\ 779$ $\alpha_s = 0,003\ 858$

und daraus $k_{100} = 0,000\ 057\ 96$.

Es ist also im Mittel:

$$k_{100} = 0,000\ 057\ 34 \frac{\text{gramm}}{\text{centim. seconde}}.$$

Die beiden Werthe von k für 0 und 100° erlauben die Berechnung des Temperaturcoefficienten der Luft γ nach der Formel:

$$k_{100} = k_0(1 + 100\gamma).$$

Es ergibt sich daraus¹⁾:

$$\gamma = 0,00185.$$

Die Clausius'sche Theorie fordert bekanntlich für γ den Werth 0,00183, während die Maxwell'sche 0,00366 fordert. Der gefundene Werth liegt sehr nahe an dem von Clausius geforderten Werthe. Aus jedem Apparat einzeln ergibt sich:

$$\gamma = 0,00174 \quad \text{und} \quad 0,00200.$$

Die Abweichungen sind, procentisch genommen, nicht unbedeutend. Die Art der Berechnung gestattet aber keine grössere Genauigkeit. Jedenfalls aber beweisen die Werthe, dass die Wärmeleitung der Luft sich nicht in gleicher Weise mit der Temperatur ändert wie die Reibung (für diese ist $\gamma=0,00277$), sondern viel langsamer, und zwar ungefähr so, wie es die Clausius'sche Theorie verlangt.

§ 6. Bestimmung von k_0 und γ für Wasserstoff.

Um für den Wasserstoff die Beobachtungen durch eine quadratische Formel darzustellen, reicht das Intervall von 40° nicht aus. Um das ganze Intervall von 0 bis 160° zu benutzen, ist es nothwendig, aus den Beobachtungen erst den Antheil der Strahlung zu eliminiren. Wenn sich das Thermometer um Δt Grade abkühlt 1) durch Strahlung allein in der Zeit $\Delta \vartheta_1$, 2) durch Strahlung und Leitung zusammen in der Zeit $\Delta \vartheta_{1+}$, dann kühlt es sich durch Leitung allein (in den kleinen Intervallen Proportionalität vorausgesetzt) um Δt Grade ab in der Zeit:

$$\Delta \vartheta_1 = \frac{\Delta \vartheta_{1+} \cdot \Delta \vartheta_2}{\Delta \vartheta_2 - \Delta \vartheta_{1+}}.$$

1) Wenn die Verringerung des Gewichtes des Quecksilbers in der Thermometerkugel bei 100° in Rechnung gezogen worden wäre, und wenn die spezifische Wärme desselben als mit steigender Temperatur abnehmend angenommen worden wäre, wie Winkelmann behauptet, so würde γ noch kleiner gefunden worden sein.

Auf diese Weise kann man aus den Beobachtungen angenähert die Strahlung eliminiren. Dies ist in Tabelle V für die Beobachtungen am Apparat I geschehen.

Tabelle V.

I. Temperaturen zwischen 60 und 20°.

t	Luft $p = 9$		Wasserstoff $p = \begin{cases} 150 \\ 64 \\ 22 \end{cases}$		Kohlensäure $p = 6,5$	
	ϑ_{i+s}	ϑ_i	ϑ_{i+s}	ϑ_i	ϑ_{i+s}	ϑ_i
63,0	0	0	0	0	0	0
57,8	20	39	5	6	26	40
52,6	44	86	11	13	55	147
47,4	69	136	17,3	20	86	222
42,2	98	188	23,3	27	122	315
37,0	130	248	32	37	162	413
31,7	168	315	41	47	209	518
26,5	212	399	52	59	266	645
21,2	267	494	65	73	336	795

II. Temperaturen zwischen 160 und 120°.

t	Luft $p = 9$		Wasserstoff $p = \begin{cases} 240 \\ 103 \end{cases}$		Kohlensäure $p = 6,5$	
	ϑ_{i+s}	ϑ_i	ϑ_{i+s}	ϑ_i	ϑ_{i+s}	ϑ_i
163,6	0	0	0	0	0	0
158,7	12	43	4	5	13	58
153,8	24	81	8	10	27	125
148,8	38	118	12,5	16	43	183
143,9	53	160	17,5	23	60	245
138,9	71	213	23,5	31	80	320
134,0	90	262	29,5	38	102	403
129,0	114	330	36	47	129	495
124,0	141	397	46	60	161	604

Man ersieht aus diesen Tabellen, dass die Strahlung bei den Beobachtungen mit Wasserstoff keinen grossen Einfluss hat. Man kann nun die Berechnung mit einem beliebigen β anfangen, aus den beiden Beobachtungsreihen damit α_0 und α_{100} bilden, aus diesen mit Berücksichtigung von C_0 und C_{100} einen Werth von γ finden, dann das diesem entsprechende β zur Berechnung benutzen u. s. f. Auf diese Weise erhält man als angenäherten Werth $\gamma = 0,0015$, und wenn man nun

die Berechnung mit $\beta = 0,0008$ ausführt, so erhält man für den Apparat I:

$$\begin{aligned} k_0 &= 0,000\,313\,1, \\ k_{100} &= 0,000\,353\,8. \end{aligned}$$

Auf dieselbe Weise erhält man aus dem Apparat II:

$$\begin{aligned} k_0 &= 0,000\,324\,9, \\ k_{100} &= 0,000\,384\,9. \end{aligned}$$

Es ist also im Mittel:

$$\begin{aligned} k_0 &= 0,000\,319\,0 \frac{\text{gramm}}{\text{centim. secunde}} \\ k_{100} &= 0,000\,369\,3, \end{aligned}$$

und daraus ergibt sich:

$$\gamma = 0,0016.$$

Also auch beim Wasserstoff folgt die Wärmeleitung angenähert dem Clausius'schen Gesetz, wahrscheinlicher Weise ändert sie sich noch langsamer mit der Temperatur, als es dieses Gesetz verlangt.

Das Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeiten von Luft und Wasserstoff ergibt sich aus den obigen Zahlen zu 6,59, während die Theorie verlangt $k_w/k_l = 7,1$. Berechnet man ebenso die Beobachtungen von Kundt und Warburg mit dem Werthe $\beta = 0,0008$, so erhält man für dieses Verhältniss den Werth 6,75. Diese Abweichungen von der Theorie können ihren Grund in geringen Verunreinigungen des Wasserstoffs haben, der ja, wenn er aus Zink und Schwefelsäure bereitet wird, nur schwer von allen Kohlenwasserstoffen zu befreien ist.

§ 7. Bestimmung von k_0 und γ für Kohlensäure.

Um den absoluten Werth des Wärmeleitungsvermögens der Kohlensäure bei 0° zu berechnen, sind in Tabelle VI wieder die betreffenden Beobachtungen mit den vollständigen Berechnungen angegeben.

Tabelle VI.

1. Apparat I.

$p = 21$				$p = 6,5$			
$\alpha = 0,003\ 030$		$\beta = 0,00152$		$\alpha = 0,003\ 048$		$\beta = 0,00154$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
63,0	0	0	—	63,0	0	0	—
57,8	26	26,0	$\pm 0,0$	57,8	26	25,9	+0,1
52,6	55	54,7	+0,3	52,6	55	54,4	+0,6
47,4	86	86,6	-0,6	47,4	86	86,1	-0,1
42,2	123	122,5	+0,5	42,2	122	121,8	+0,2
37,0	165	163,5	+1,5	37,0	162	162,4	-0,4
31,7	212	212,0	$\pm 0,0$	31,7	209	210,6	-1,6
26,5	268	268,6	-0,6	26,5	266	266,9	-0,9
21,2	337	339,6	-2,6	21,2	336	337,5	-1,5

2. Apparat II.

$p = 10$				$p = 1$			
$\alpha = 0,003\ 290$		$\beta = 0,0035$		$\alpha = 0,003\ 338\ 6$		$\beta = 0,0031$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
60,6	0	0	—	60,6	0	0	—
55,6	22	21,8	+0,2	55,6	21,5	21,9	-0,4
50,5	—	—	—	50,5	46,5	46,6	-0,1
45,5	74	73,6	+0,4	45,5	74	73,8	+0,2
40,5	104	104,3	-0,3	40,5	105	104,6	+0,4
35,5	140	139,4	+0,6	35,5	141	140,0	+1,0
30,5	181	181,1	-0,1	30,5	182	181,2	+0,8
25,5	229	230,7	-1,7	25,5	231	230,5	+0,5
20,5	290	292,2	-2,2	20,5	291	291,6	-0,6

Die daraus resultirenden Werthe von α mit den Werthen von α , combinirt, geben als absoluten Werth des Wärmeleitungsvermögens der Kohlensäure bei 0°:

aus Apparat I $k_0 = 0,000\ 031\ 35$,

„ „ II $k_0 = 0,000\ 030\ 48$,

im Mittel also:

$$k_0 = 0,000\ 030\ 91 \frac{\text{gramm}}{\text{centim. secunde}}.$$

Dieser Werth stimmt zwar ziemlich gut überein mit dem aus der Clausius'schen Theorie nach den neuesten Zahlen von Wüllner¹⁾ berechneten Werthe:

$$k_0 = 0,000\ 031\ 5.$$

Indess ist erstens die Kohlensäure ein schon bei niedrigen Temperaturen nicht unbeträchtlich absorbirendes Gas,

1) Wüllner, Wied. Ann. 4. p. 340. 1878.

zweitens aber sind auch die Differenzen zwischen den Werthen von α für die Kohlensäure und die reine Strahlung nicht mehr so gross, dass die Werthe von k einen grossen Anspruch auf Genauigkeit haben können. Darauf beruht es auch wohl, dass der von Kundt und Warburg erhaltene Werth für CO_2 :

$$k_0 = 0,000\,029\,0$$

mit dem meinigen nicht gut übereinstimmt. Nach den obigen Versuchen ist die Wärmeleitungsfähigkeit der Kohlensäure bezogen auf die der Luft als Einheit 0,64, während Kundt und Warburg fanden 0,59. Die Theorie verlangt 0,66.

Zur Bestimmung von k_{100} für Kohlensäure dient die vollständige Berechnung in:

Tabelle VII.

1. Apparat I.

$p = 22$				$p = 6,5$			
$\alpha = 0,005\,498$		$\beta = 0,00226$		$\alpha = 0,005\,504$		$\beta = 0,002\,26$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
163,6	0	0	—	163,6	0	0	—
158,7	13	12,8	+0,2	158,7	13	12,8	+0,2
153,8	27	26,9	+0,1	153,8	27	26,9	+0,1
148,8	43	42,8	+0,2	148,8	43	42,7	+0,3
143,9	60	60,2	-0,2	143,9	60	60,1	-0,1
138,9	80	80,3	-0,3	138,9	80	80,2	-0,2
134,0	103	103,0	$\pm 0,0$	134,0	102	102,8	-0,8
129,0	129	130,0	-1,0	129,0	129	129,8	-0,8
124,0	161	162,5	-1,5	124,0	161	162,3	-1,3

2. Apparat II.

$p = 70$				$p = 10$			
$\alpha = 0,005\,595$		$\beta = 0,005\,25$		$\alpha = 0,005\,891\,5$		$\beta = 0,003\,34$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
161,7	0	0	—	161,7	0	0	—
156,6	11,5	11,6	-0,1	156,6	12	12,0	$\pm 0,0$
151,5	25	24,5	+0,5	151,5	26	25,4	+0,6
146,4	39,5	39,0	+0,5	146,4	40,5	40,8	-0,3
141,3	55,5	55,6	-0,1	141,3	58	57,7	+0,3
136,3	74	74,3	-0,3	136,3	76	76,7	-0,7
131,2	97	96,7	+0,3	131,2	99	98,7	+0,3
126,2	122	123,0	-1,0	126,2	124	124,9	-0,9
121,2	154	156,1	-2,1	121,2	157	157,8	-0,8

$p = 1$				$\alpha = 0,005\ 819\ 4$				$\beta = 0,003\ 34$			
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
161,7	0	0	—	136,3	78	77,6	+0,4	131,2	100,5	99,9	+0,6
156,6	12	12,2	-0,2	126,2	127,5	126,5	+1,0	121,2	160	159,8	+0,2
151,5	26	25,7	+0,3								
146,4	41	41,3	-0,3								
141,3	58	58,4	-0,4								

Aus diesen Zahlen ergibt sich:

für den Apparat I $k_{100} = 0,000\ 037\ 49$,

„ „ „ II $k_{100} = 0,000\ 037\ 90$,

also im Mittel:

$$k_{100} = 0,000\ 037\ 70 \frac{\text{gramm}}{\text{centim. secunde}}.$$

Daraus berechnet sich der Temperaturcoëfficient:

$$\gamma = 0,0022,$$

der also auch bedeutend kleiner ist als der entsprechende Coëfficient bei der Reibung ($\gamma = 0,0033$).

Aus den oben angegebenen Gründen kann ich aber diesen Zahlen selbst keine grosse Sicherheit beilegen.

§ 8. Einfluss der Absorption der strahlenden Wärme auf die Beobachtungen.

Wenn in einer Substanz, die zwischen zwei unendlichen Ebenen von den Temperaturen u_1 und u_0 liegt, Wärme nur durch Leitung übergeführt wird, so ist die Temperaturerhöhung in einer Schicht von der Dicke dx im Abstand x von der Ebene u_1 gegeben durch:

$$\frac{du}{dt} dx = \frac{k}{c} \frac{d^2 u}{dx^2} dx.$$

Viel complicirter wird die Gleichung, wenn die Substanz theilweise diatherman ist. Dann wird diese Schicht ausser dieser Temperaturerhöhung noch eine andere erhalten durch Absorption der strahlenden Wärme, und sie wird eine Temperaturerniedrigung erleiden durch eigene Emission. Der Zuwachs an Temperatur setzt sich zusammen 1) aus der Absorption der von den Wänden ausgestrahlten Wärme, 2) aus der Absorption der von jeder Schicht der Substanz ausgesendeten Wärme. Es seien Q_1 die von der Fläche u_1 , Q_0 die von der Fläche u_0 ausgestrahlten Wärmemengen von

bestimmter Farbe λ . Es sind Q_1 und Q_0 Functionen von u_1 , resp. u_0 und λ . Es sei α_λ die von einer Schicht von der Dicke 1 absorbirte Wärmemenge dieser Farbe, also $-\log(1 - \alpha_\lambda) dx$ die von einer Schicht von der Dicke dx absorbirte Wärmemenge. Dann ist die Temperaturerhöhung in der Schicht dx im Abstand x durch die Strahlung von den Wänden:

$$- \sum_{\lambda} \frac{1}{\rho C} \log(1 - \alpha_\lambda) [(1 - \alpha_\lambda)^x Q_1 + (1 - \alpha_\lambda)^{d-x} Q_0] dx.$$

Es sei ferner $\varepsilon_\lambda dy$ die von einer Schicht dy nach einer Seite ausgestrahlte Wärmemenge derselben Farbe, es ist dann die Temperaturerhöhung durch die innere Strahlung:

$$- \sum_{\lambda} \frac{1}{\rho C} \log(1 - \alpha_\lambda) dx \left[\int_0^x (1 - \alpha_\lambda)^{x-y} \varepsilon_\lambda dy + \int_x^d (1 - \alpha_\lambda)^{y-x} \varepsilon_\lambda dy \right].$$

Es ist die Temperaturerniedrigung durch Ausstrahlung $= 2/\rho C \cdot \varepsilon_\lambda dx$, wir haben also die Gleichung:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} = \frac{k}{\rho C} \frac{d^2 u}{dx^2} - \left(\sum_{\lambda} \frac{\log(1 - \alpha_\lambda)}{\rho C} \left[(1 - \alpha_\lambda)^x Q_1 + (1 - \alpha_\lambda)^{d-x} Q_0 \right. \right. \\ \left. \left. + \int_0^x (1 - \alpha_\lambda)^{x-y} \varepsilon_\lambda dy + \int_x^d (1 - \alpha_\lambda)^{y-x} \varepsilon_\lambda dy \right] \right) - \frac{2}{\rho C} \sum_{\lambda} \varepsilon_\lambda. \end{aligned}$$

Es sind darin α und ε Functionen von u , also auch Functionen des Ortes. Ohne auf eine nähere Discussion dieser Gleichung hier einzugehen, die späterer Untersuchung überlassen bleiben soll, kann man einen einfachen Schluss aus ihr ziehen. Da die von den beiden, der Schicht x unendlich benachbarten Schichten ausgesandten und von der Schicht x absorbirten Wärmemengen allein schon beinahe gleich sein werden der von der Schicht x ausgestrahlten Wärmemenge (da sie von denselben Farben sind), so wird der zu $d^2 u/dx^2$ hinzutretende Ausdruck wesentlich positiv sein, d. h. im Falle stationärer Temperaturvertheilung wird $du/dx > 0$ sein.

Die Temperatur fällt nicht nach einer geraden Linie ab, sondern nach einer gegen die x -Axe concaven Curve.

In jedem Punkte ist die Temperatur infolge der Absorption eine höhere, als sie ohne Absorption sein würde.

Es wird also in einer bestimmten Zeit weniger Wärme übergeführt, d. h. der Leitungscoefficient muss scheinbar zu klein sein.

Ausserdem wird natürlich die durch Strahlung von der Fläche u_1 in derselben Zeit abgegebene Wärmemenge kleiner, wenn das Gas absorbirt, als wenn es nicht absorbirt. Aus diesen beiden Gründen muss der aus den Beobachtungen sich ergebende Werth von k zu klein sein.

Nun ergeben meine Versuche mit Kohlensäure zwischen den Temperaturen 226 und 180° einen zu kleinen Werth von k . Eine exacte numerische Berechnung der Beobachtungen ist jedoch nicht möglich, weil die Abkühlungszeiten zu klein sind. Man erkennt indess die Abweichung bei der Kohlensäure sofort, wenn man die Strahlung nach der in § 6 benutzten Methode eliminirt und die Abkühlungszeiten durch Interpolation auf dasselbe Temperaturintervall 45—20° (die Temperatur des Bades gleich 0 gesetzt) bezieht. Man erhält so folgende Zahlen (aus App. I):

	0°	100°	182°
Wasserstoff . .	54"	49"	38"
Luft	347"	299"	279"
Kohlensäure . .	564"	460"	482"

Bei Wasserstoff und Luft nimmt also die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur stetig zu, bei der Kohlensäure nimmt sie erst zu, dann scheinbar ab, ein Verhalten, welches durch die Absorption der strahlenden Wärme in der Kohlensäure¹⁾ seine volle Erklärung findet; denselben Gang zeigen die Beobachtungen am Apparat II. Bei Luft nimmt der Wärmeleitungscoefficient zwischen 100 und 182° weniger zu als zwischen 0 und 100°. Dies kann davon herrühren, dass die Luft nicht von ihrer Kohlensäure befreit war. Beim Wasserstoff scheint γ mit steigender Temperatur erheblich zu wachsen.

Einige Versuche, die ich mit Quecksilberdampf angestellt habe, scheinen zu beweisen, dass derselbe die strahlende

1) Tyndall, Pogg. Ann. 113. p. 1. 1861. Magnus, Pogg. Ann. 112. p. 497. 1861.

Wärme sehr stark absorhirt; doch sind diese Versuche nicht sicher genug, um genauere Zahlen mitzutheilen.

Aus den angegebenen Ueberlegungen folgt, dass die Wärmeleitungsfähigkeit von absorbirenden Gasen und Dämpfen sich nach der Abkühlungsmethode nicht bestimmen lässt.

§ 9. Discussion der Resultate.

Die absoluten Werthe des Wärmeleitungsvermögens von Luft und Wasserstoff bei 0°, die oben gefunden wurden, stimmen ziemlich überein mit den von Kundt und Warburg gefundenen und beweisen, dass bei der Wärmeleitung die innere Energie der Molecüle nicht ins Spiel kommt. Die Werthe von Stefan und Winkelmann sind erheblich zu gross, wahrscheinlich weil die Form der Apparate nach Stefan eine genaue Bestimmung der absoluten Werthe nicht zulässt. Die relativen Werthe von k sind angenähert so, wie es die Theorie verlangt. Ein erheblicher Widerspruch liegt aber zwischen den von mir bestimmten Temperaturcoëfficienten und den von Winkelmann bestimmten vor. Die Zahlen von Winkelmann sind bedeutend grösser als die meinigen. Und doch lässt sich zeigen, dass die oben abgeleiteten Werthe von γ die grössten sind, die sich aus den Beobachtungen entnehmen lassen. Falls man Correctionen an ihnen anbringen will, so können diese den Werth von γ nur verkleinern, wodurch der Widerspruch mit Winkelmann noch grösser wird. Es lässt sich dies leicht z. B. an den Beobachtungen für Luft (Apparat I) zeigen, indem man die zur Berechnung von γ dienenden Grössen einzeln untersucht. Es ist:

$$100 \gamma = \frac{(\alpha_{100} - \alpha_{s,100}) C_{100}}{(\alpha_0 - \alpha_{s,0}) C_0} - 1.$$

1) Die Strahlung kann nach der obigen Methode nur zu grosse Abkühlungsgeschwindigkeiten α_s geben, wenn noch Leitung durch das Gas vorhanden ist. Wenn also die Strahlung nicht ganz genau bestimmt ist, so werden die α_s und wird dadurch auch γ noch kleiner.

2) Die Beobachtungen der Wärmeleitung und Strahlung zusammen sind sicher auszuführen. Die Berechnung, die weniger sicher ist, gibt, wie Tabelle III und IV

zeigen, Werthe von α , die sich den Beobachtungen gut anschliessen. Doch sind die zurückberechneten Zeiten für die letzten Temperaturen immer etwas zu gross. Eine complicirtere Formel müsste daher noch grössere α ergeben. Dadurch würde aber γ noch kleiner werden.

3) Bei der Bestimmung der Wasserwerthe ist die Verringerung des Gewichtes des Hg in der Kugel bei höheren Temperaturen nicht berücksichtigt worden. Es ist auch nicht das Resultat der Winkelmann'schen¹⁾ Beobachtung benutzt worden, dass die specifische Wärme des Hg mit steigender Temperatur abnimmt. Berücksichtigt man diese beiden Verhältnisse, so wird C_{100} und dadurch auch γ noch kleiner.

Es bleibt also das Resultat bestehen, dass die Wärmeleitung der Luft sich höchstens proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur ändert. Ebenso sicher ist das Resultat für Wasserstoff. Bei der Kohlensäure kann ich wegen der Kleinheit der Differenzen und wegen des Einflusses der Absorption meine Zahlen nicht für ebenso sicher halten.

Der Grund der Differenzen zwischen den Werthen von Winkelmann und den meinigen liegt, wie ich vermuthe, theils in der Art und Weise der Winkelmann'schen Berechnung, theils und hauptsächlich in der bei Winkelmann nicht vermiedenen Leitung des Glases. Als Beweis dafür mögen folgende Punkte angeführt werden:

1) Die Winkelmann'schen Beobachtungen geben nicht die richtigen absoluten Werthe von k für 0° (resp. $7,5^\circ$). Berechnet man diese Werthe nach der Formel:

$$k_{7,5} = \frac{(r_2 - r_1) C}{4\pi r_1 r_2} (v - s)_{7,5},$$

wo alle auf der rechten Seite stehenden Grössen von Winkelmann angegeben sind²⁾, so erhält man:

aus Apparat I $k_{7,5} = 0,000\ 060\ 47$

aus Apparat III $k_{7,5} = 0,000\ 058\ 95,$

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 159. p. 152. 1876.

2) Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 517. 531. 533. 1876 u. Wied. Ann. 1. p. 69. 1877.

während Winkelmann selbst früher gefunden hatte:

$$k_{7,5} = 0,000\,052\,5,$$

und der richtige Werth ist $k_{7,5} = 0,000\,049$, also eine Differenz von 18⁰/₁₀. Sind aber die absoluten Werthe von k nicht richtig, so hat man gar keine Schätzung über die Genauigkeit der Temperaturcoefficienten.

2) Meine Beobachtungen, nach der Winkelmann'schen Methode berechnet, ergeben noch viel kleinere Temperaturcoefficienten, als sie oben angegeben sind. Ich erhalte z. B. für den Apparat I:

$$A = \frac{V_{w,T} - V_{l,T}}{V_{w,t} - V_{l,t}} = 1,111,$$

und damit für den Temperaturcoefficienten:

$$\gamma = \frac{A - 1}{T - At} = 0,0012,$$

also weit weniger als die Hälfte des von Winkelmann gefundenen Werthes.

3) Die Glasleitung ist bei Winkelmann nicht vermieden. Während meine Apparate einen Stiel von 15 cm Länge hatten und nicht bis über die Einschmelzung, sondern nur bis zu der Mitte des Halses eingetaucht wurden, mussten bei den Winkelmann'schen Versuchen die Apparate vollständig in die Bäder eingetaucht werden. Dazu hatte der Stiel des Thermometers nur eine Länge von 0,4, resp. 1,2 cm. Berechnet man die Wärmemenge, welche durch das Glas z. B. bei dem Versuche mit Luft¹⁾ übergeführt wurde, indem man den absoluten Wärmeleitungscoefficienten des Glases nach den Zahlen von Péclet²⁾ berechnet, so findet man, dass durch das Glas etwa 10% der gesammten Wärmemenge übergeführt wird. (Den Querschnitt des Stiels setze ich dabei ebenso gross voraus, wie bei meinen Apparaten). Bei meinen Beobachtungen habe ich mich überzeugt, dass ein tieferes oder weniger tiefes Eintauchen auf die Abkühlungszeiten ohne Einfluss ist. Wie unregelmässig aber und wie wenig exact zu berechnen der Einfluss der Glasleitung ist, zeigen folgende Zahlen, die mit

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 510. 1876.

2) Péclet, Traité de la chaleur. 1. p. 290. Suppl. 105. 1843.

einem Apparat mit dickerem und kürzerem Stiel angestellt wurden. Die Zahlen unter I wurden erhalten, wenn der Apparat bis in die Mitte des Halses, die unter II, wenn er über die Einschmelzung eingetaucht war.

Wasserstoff $p = 756$	290	79	24	7,5	3,5
I	44	60,6	63,5	63	66
II	44	55,6	57	58	66
					70,6

Aus diesen Gründen halte ich die Winkelmann'schen Zahlen für unrichtig.

Ferner zeigen die obigen Auseinandersetzungen über den Einfluss der Absorption, dass es unmöglich ist, mit Apparaten nach Dulong und Petit die Wärmeleitungsfähigkeit von Gasen und Dämpfen, welche die strahlende Wärme absorbiren, auf die gewöhnliche Weise zu bestimmen. Die so erhaltenen Zahlen für k müssen aus doppeltem Grunde zu klein sein. In der That geben die Versuche von Winkelmann¹⁾ für alle absorbirenden Substanzen zu kleine Werthe, wie die folgenden Zahlen beweisen, die aus der Zusammenstellung von O. E. Meyer²⁾ entnommen sind.

	berechnet	beobachtet
N ₂ O	0,000 0425	0,000 0363
CH ₄	829	647
C ₂ H ₄	542	414

Ebenso werden die von Winkelmann³⁾ gefundenen Werthe von Alkoholdampf, Ammoniak, Aether und nach den neuen Versuchen von Tyndall⁴⁾ und Röntgen⁵⁾ auch von Wasserdampf alle zu kleine Werthe ergeben. Für Schwefelkohlenstoff ist nachgewiesen, dass sein Dampf die strahlende Wärme wenig absorbirt. Es wäre von Interesse, Reibung und Wärmeleitung desselben zu bestimmen, um zu sehen, ob auch bei diesem complicirten Molecül die innere Energie zu der Wärmeleitung nichts beiträgt.

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 156. p. 527. 1875.

2) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. p. 194.

3) Winkelmann, Pogg. Ann. 159. p. 186. 1876.

4) Tyndall, Proc. Roy. Soc. Febr. 1881.

5) Röntgen, Ber. der Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde. 20. p. 52. 1881.

Die Temperaturcoëfficienten aller dieser absorbirenden Gase und Dämpfe, für welche Winkelmann zum Theil enorm grosse Werthe erhält (für Alkohol z. B. $\gamma = 0,00615$), müssen, wie man aus einer Discussion der ihm zur Berechnung dienenden Formel leicht erkennt, in Wirklichkeit viel kleiner sein. Ausserdem geht auch in diese die Glasleitung ein, die die Resultate unrichtig macht.

Ebenso lässt es sich durch Absorption erklären, dass Winkelmann¹⁾ beim Aethylen gefunden hat, dass dasselbe bei niederem Druck die Wärme besser leitet als bei höherem. In der That wächst die absorbirte Wärmemenge mit der Dichte, und es ist also die scheinbare Leitungsfähigkeit bei höheren Drucken caeteris paribus eine kleinere als bei niederen Drucken. Der Unterschied von $\frac{1}{3}\%$, den Winkelmann dabei gefunden hat, lässt sich vollkommen dadurch erklären.

Es scheint mir nach den bisherigen Auseinandersetzungen bewiesen zu sein, dass wir richtige Werthe für die Wärmeleitung mit unseren jetzigen Methoden nur für diejenigen Gase und Dämpfe erhalten können, welche bei den angewendeten Temperaturen die strahlende Wärme nicht absorbiren. Aber auch für die Gase, wie Luft und Wasserstoff, ist die Methode der Abkühlung keine gute, da die Strahlung und die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur eine genauere Bestimmung, als sie in der vorliegenden Arbeit gegeben ist, unmöglich machen. Es müssen neue Methoden benutzt werden, welche von diesen Mängeln frei sind. Ich glaube, dass die Schallgeschwindigkeit in engen Röhren, welche, wie Kundt²⁾ bemerkt, wahrscheinlich durch die Wärmeleitung modificirt wird, eine vortheilhafte Methode zur Bestimmung der Wärmeleitung geben wird. Dazu müsste aber die Theorie der Versuche noch weiter gefördert sein, da die Kirchhoff'sche³⁾ Behandlung derselben die Erscheinungen nicht völlig wiedergibt.

1) Winkelmann, Wied. Ann. 11. p. 474. 1880.

2) Kundt, Pogg. Ann. 185. p. 543. 1868.

3) Kirchhoff, Pogg. Ann. 134. p. 177. 1868.

Für die Gastheorie gibt die vorliegende Untersuchung hauptsächlich folgende Resultate:

1) Die Wärmeleitung besteht bei den Gasen, Luft, Wasserstoff und (bei niederen Temperaturen) auch Kohlensäure in der Uebertragung von nur progressiver Energie. Die intramoleculare Energie trägt nur unmessbar wenig zur Wärmeleitung bei. Die Molecüle verhalten sich also bei der Wärmeleitung wie materielle Punkte.

2) Die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur ergibt sich aus den Versuchen angenähert so, wie es die Clausius'sche Theorie verlangt. Falls Abweichungen von derselben vorhanden sind, so können diese nur derart sein, dass die Wärmeleitung sich noch langsamer ändert als nach der Wurzel aus der absoluten Temperatur.

3) Alle Resultate für Gase und Dämpfe, welche Abweichungen von den aus der Theorie berechneten Werthen ergeben, sind nicht beweiskräftig, da sie nur die scheinbare Wärmeleitungsfähigkeit infolge der Absorption der strahlenden Wärme ergaben.

4) Die Abweichung des Temperaturcoefficienten der Reibung von dem aus der Theorie berechneten kann ihren Grund nicht oder nicht allein in der Abnahme des Moleculardurchmessers mit steigender Temperatur haben. Es ist vielmehr eine andere Erklärung für diese Thatsache zu suchen.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg i. E., März 1881.

**V. *Zu den bisherigen Beobachtungen der Ausdehnung des Wassers durch die Wärme;
von Paul Volkmann.***

(Mittheilungen aus dem math.-physikal. Inst. in Königsberg i. Pr. Nr. 4).

Seitdem Miller in seiner Abhandlung über das englische Pfund¹⁾ die damals bekannten und besten Beobachtungen über die Ausdehnung des Wassers durch die Wärme dis-

1) Miller, Phil. Trans. 146. p. 788. 1856.