XIII. *Zu den Bemerkungen des Hrn. Graetz¹⁾:
„Ueber die Wärmeleitung der Gase“;
von A. Winkelmann.*

I. Bevor ich die obige Mittheilung bespreche, erlaube ich mir zur Orientirung einige Worte vor auszuschicken. Herr Graetz hat im Jahre 1881 Versuche über die Wärmeleitung der Gase publicirt²⁾, gegen deren Resultate ich kurz nach dem Erscheinen eine Reihe von Einwendungen erhoben habe³⁾. Diese bezogen sich speciell auf den von Hrn. Graetz bestimmten Temperaturcoefficienten der Luft, in dem ich zeigte, dass die zwei benutzten Apparate ausserordentlich verschiedene Werthe lieferten: der Werth für den Apparat I (0,00159) war nämlich 9mal so gross, als jener für den Apparat II (0,00017). Hr. Graetz hatte dagegen nach einer mangelhaften Berechnung nahe übereinstimmende Werthe (0,00174 und 0,00200) gefunden. Als Resultat der neuen Berechnung stellte ich das folgende hin: *„Die Temperaturcoefficienten, welche die beiden Apparate für die Wärmeleitung der Luft liefern, gehen so weit auseinander, dass weder dem Mittelwerthe noch einem einzelnen Werthe eine entscheidende Bedeutung beizulegen ist.“*

Hr. Graetz erkannte in einer Erwiderung⁴⁾ meine Einwände nicht an. Nachdem er sich zu zeigen bemüht hat, dass aus seinen Versuchen mit dem Apparat I für den Temperaturcoefficienten nur Werthe sich finden lassen, die zwischen 0,0010 und 0,0018 liegen — da ich selbst in meiner ersten Arbeit (1876) einen grösseren Werth 0,0027 erhalten⁵⁾, war die Feststellung dieser oberen Grenze 0,0018 von Wichtigkeit — fährt er fort: „Hr. Winkelmann berechnet dann meine Beobachtungen nach der von ihm angegebenen Formel und findet ebenfalls Werthe für γ , die kleiner sind, als 0,0018, die aber

1) Graetz, Wied. Ann. 45. p. 298. 1892.

2) Graetz, Wied. Ann. 14. p. 232. 1881.

3) Winkelmann, Wied. Ann. 14. p. 534. 1881.

4) Graetz, Wied. Ann. 14. p. 541. 1881.

5) Winkelmann, Pogg. Ann. 159. p. 177. 1876.

bei beiden Apparaten ausserordentlich weit auseinandergehen. Diese grosse Differenz verliert aber viel von ihrer Bedeutung, wenn man bedenkt, dass sie durch einen Fehler von 3—4% in einer der vier zur Berechnung dienenden Zahlen verschwindet.¹⁾ Es kann die Differenz in der Winkelmann'schen Berechnungsweise liegen, deren Genauigkeit sich nicht leicht bestimmen lässt. Es scheinen jedoch in der That die Beobachtungen am Apparate II abweichende Resultate zu geben. Dies kann nur daher rühren, dass bei diesem Apparate die Beobachtungen gleich nach dem Auspumpen angestellt werden, wobei die Luft möglicherweise noch in Bewegung war. Dadurch werden die isothermen Flächen verzerrt und die Wärmeleitung erscheint zu gross, der Temperaturcoefficient zu klein. Bei dem Apparate I war diese mögliche Fehlerquelle ausgeschlossen, sodass aus diesen Beobachtungen mit Sicherheit folgt, dass γ höchstens = 0,0018 ist, was durch die inzwischen veröffentlichten Beobachtungen von Christiansen²⁾ bestätigt wird.“

Bei Gelegenheit einer späteren Untersuchung³⁾ bin ich nochmals auf die Arbeit des Hrn. Graetz und seine eben besprochene Erwiderung zurückgekommen und habe gezeigt, dass meine Einwendungen nicht entkräftet sind. Ohne auf die Einzelheiten hier näher einzugehen, beschränke ich mich auf die Mittheilung, dass ich den Erklärungsversuch des Hrn. Graetz für das abweichende Verhalten des Apparates II als unzutreffend nachgewiesen habe; der grosse Unterschied der Werthe für die beiden Apparate blieb daher unerklärt und desshalb hielt ich die Folgerung, dass einem dieser Werthe eine entscheidende Bedeutung zukomme, nicht für gerechtfertigt.

1) Dieser Auffassung kann ich nicht zustimmen; es kommt meiner Ansicht nach nur darauf an, ob meine Berechnung der Graetz'schen Versuche richtig ist, ob also der eine Werth 9mal so gross sich ergibt, als der andere. Ist dies der Fall und Hr. Graetz hat den Beweis des Gegentheils nicht erbracht, so kann man nur durch neue Versuche die Sache entscheiden oder man muss sicher nachweisen, wesshalb einer der beiden Werthe falsch ist.

2) Christiansen, Wied. Ann. 14. p. 29. 1881. — (Vgl. hierzu meine Bemerkungen. Winkelmann, Wied. Ann. 20. p. 350. 1883.)

3) Winkelmann, Wied. Ann. 19. p. 649. 1883.

Hr. Graetz hat seit seiner ersten Erwiderung (1881) keine weitere Stütze für die Richtigkeit seiner Versuche beigebracht, glaubt aber jetzt einen Beweis hierfür gefunden zu haben. Er stellt nämlich die Versuche von mir und Hrn. Eichhorn über die Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung seit dem Jahre 1876 mit seinen eigenen Mittelwerthen zusammen¹⁾ und sagt: „Diese Versuche haben Hrn. Winkelmann allmählich zu immer grösserer Annäherung an mein Resultat gebracht, was ich deswegen mit Vergnügen constatare, weil dadurch die Einwendungen, die Hr. Winkelmann gegen meine Arbeit erhoben hat, factisch als unerheblich widerlegt sind.“ Dieser Schlussfolgerung vermag ich nicht zuzustimmen; denn es lässt sich aus der schliesslichen Uebereinstimmung keine Widerlegung gegen eine Reihe nachgewiesener Fehler deduciren. In dem vorliegenden Falle folgt aus der nahen Uebereinstimmung des Graetz'schen Mittelwerthes mit den später gefundenen Resultaten nur, dass die Fehler, welche die Beobachtungsdaten des Apparates II darbieten und die den Temperaturcoefficienten auf weniger als $\frac{1}{10}$ des richtigen Werthes herunderdrückten, durch andere Fehler, die in der Graetz'schen Berechnung dieses Apparates liegen, compensirt werden.²⁾ Ich kann deshalb auch heute nur daran

1) Ich selbst hatte keine Veranlassung bei meiner letzten Arbeit, diese Zusammenstellung zu machen, da ich bereits früher die Graetz'schen Resultate ausführlich besprochen hatte und da noch im Jahre 1890 durch Hrn. Eichhorn (Wied. Ann. 40. p. 697) alle Werthe, auch die des Hrn. Graetz, in einer Tabelle aufgeführt waren.

2) Hierbei möchte ich bemerken, dass die von Hrn. Graetz angeführten Werthe nicht unmittelbar vergleichbar sind. Während nämlich bei den Werthen meiner Beobachtungen die Verminderung des Quecksilbergewichtes bei 100° ebenso wie die Abnahme der specifischen Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur in Rechnung gezogen ist, ist dies bei den Graetz'schen Resultaten nicht geschehen. Führt man die hierdurch bedingte Correction für den Graetz'schen Apparat I durch, ohne sonst an der Rechnung des Hrn. Graetz etwas zu ändern, so findet man für Luft statt des Werthes 0,00174, den Hr. Graetz angibt, nur 0,00148. Sollte Hr. Graetz die Abnahme der specifischen Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur trotz der Bestätigung, die meine Beobachtungen durch Naccari (Beibl. 12. p. 847. 1888) und durch Milthaler (Wied. Ann. 36. p. 897. 1889) erfahren haben, nicht für erwiesen ansehen, so war eine entsprechende Correction an den von mir angegebenen Werthen der Temperaturcoefficienten nöthig, um vergleich-

festhalten, dass weder dem Mittelwerthe noch einem einzelnen Werthe der Graetz'schen Beobachtungen eine entscheidende Bedeutung beizulegen ist.

Da Hr. Graetz den Satz, die Einwendungen, welche ich gegen seine Arbeit erhoben habe, seien factisch als unerheblich widerlegt, ohne jede Einschränkung aufstellt, muss ich noch auf einen Punkt zurückkommen, den ich schon am Schlusse meiner Arbeit im Jahre 1883 kurz berührt habe und der von der Berechnungsweise der Temperaturcoëfficienten ganz unabhängig ist. In den einleitenden Bemerkungen zu seiner Arbeit (1881) setzt Hr. Graetz auseinander, dass nach der Clausius'schen Theorie „die Wärmeleitung *nur* von der Energie der progressiven Bewegung abhängt und dass die Molecüle beim Zusammenstoss sich nur verschwindend wenig intramoleculare Energie mittheilen“. Diese angebliche Forderung der Clausius'schen Theorie ist nach Hrn. Graetz erwiesen, da es p. 234 heisst: „Es folgt aus diesen Zahlen, dass 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 von nur progressiver Bewegung besteht*“. Ich habe schon früher, ohne ein näheres Citat, darauf hingewiesen, dass die Clausius'sche Theorie nicht auf der von Hrn. Graetz dargelegten Annahme begründet ist, möchte dies aber jetzt durch den Wortlaut beweisen. Clausius sagt:¹⁾ „Ferner wird für ein Molecül von der Masse m und mit der Geschwindigkeit V die lebendige Kraft der Bewegung durch $\frac{1}{2} m V^2$ dargestellt. Wenn das Molecül ausser der fortschreitenden Bewegung, deren Geschwindigkeit V ist, auch noch eine rotirende Bewegung oder eine schwingende Bewegung seiner Bestandtheile besitzt, so ist die gesammte lebendige Kraft grösser als jenes Product.“

bare Resultate zu erhalten. Die von Hrn. Graetz so betonte nahe Uebereinstimmung seiner Werthe mit den später gefundenen Resultaten ist desshalb, wenn man wirklich vergleichbare Werthe in Betracht zieht, nicht vorhanden.

1) Clausius, Pogg. Ann. 115. p. 29. 1862.

Nachdem dann von Clausius daran erinnert ist, dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung einen bestimmten aliquoten Bruchtheil der ganzen lebendigen Kraft bildet, heisst es weiter: „Wir wollen daher den Durchschnittswerth der ganzen lebendigen Kraft eines Molecüls mit $\frac{1}{2} k m V^2$ bezeichnen, worin k ein Factor ist, der für jede Gasart einen bestimmten Werth hat. Demgemäss erhält man für die lebendige Kraft jener $\frac{1}{2} N J V \mu d\mu$ Molecüle, welche durch unsere Ebene gehen, den Ausdruck

$$\frac{1}{4} k m N J V^3 \mu d\mu.$$

Das Integral dieses Ausdrucks zwischen den Grenzen -1 und $+1$ stellt die Wärmeleitung dar. Hieraus geht auf das Deutlichste hervor, dass in der That die Clausius'sche Theorie die oben erwähnte Voraussetzung nicht in sich schliesst, dass deshalb die daraus abgeleitete Schlussfolgerung des Hrn. Graetz unhaltbar ist und dass endlich der von mir mit Rücksicht darauf gemachte Einwand berechtigt war.

II. In dem zweiten Theile seiner Bemerkungen bespricht Hr. Graetz eine Formel, die ich zur Berechnung der absoluten Werthe der Wärmeleitung verwendet habe, und bemerkt, dass dieselbe aus einem incorrecten Ansatz abgeleitet sei. Es ist zuzugeben, dass die Formel nicht strenge richtig ist; indessen ist der Fehler nur gering — es ist nicht wahrscheinlich, dass er 1 Proc. beträgt —, wie sich durch vergleichende Rechnungen zeigen lässt.

Für die Wärmemenge, die bei constanter Temperaturdifferenz τ in Folge der Wärmeleitung des Zwischenraumes vom inneren zum äusseren Cylinder pro Zeiteinheit dringt, hatte ich den Ausdruck

$$w = \frac{k \cdot \tau \cdot 2 \pi (h - 2r)}{\log \text{nat.} \frac{R(r+h)}{r(3R+h-2r)}} = k \cdot \tau \cdot A$$

abgeleitet. Es bezeichnet R und H Radius und Höhe des äusseren, r und h Radius und Höhe des inneren Cylinders.

Hr. Graetz leitet statt dieses Ausdrucks einen anderen ab. Er berechnet die Wärmemengen, die durch die Mantelfläche und durch die ebenen Endflächen des Cylinders gehen, gesondert, und zwar zunächst nur für die *mittleren* Stücke

dieser Flächen, die weiter vom Rande entfernt liegen. Hier-
nach ist die Wärmemenge, die pro Flächen- und Zeiteinheit
durch die *mittleren* Stücke hindurchgeht

für die Mantelfläche vom Radius ϱ :

$$(1) \quad = \frac{k \cdot \tau}{\log \text{ nat. } \frac{R}{r}} \cdot \frac{1}{\varrho}$$

für die beiden ebenen Endflächen:

$$(2) \quad = \frac{2 k \cdot \tau}{H - h}$$

Bis hierher ist die Graetz'sche Berechnung einwurfsfrei.
Hr. Graetz, begnügt sich dann aber mit einer Annäherung,
indem er die Wärmemenge w_1 , die durch die Mantelfläche
des äusseren Cylinders dringt, gleich dem Product aus dem
Ausdruck 1. und $2 \pi \varrho H$ setzt:

$$w_1 = k \cdot \tau \cdot \frac{2 \pi H}{\log \text{ nat. } \frac{R}{r}}.$$

Dies wäre richtig, wenn der innere Cylinder die gleiche
Höhe H , wie der äussere hätte. Da aber die Höhe h kleiner
als H ist, so ist w_1 zu gross. Denn wenn man auch nicht
den ganzen Verlauf der isothermen Flächen, die nahe an der
Mantelfläche des äusseren Cylinders vorbei gehen, angeben
kann, so ist doch zweifellos, dass diese Flächen in der Nähe
des Randes grössere Abstände haben, als in der Nähe der
mittleren Stücke der Mantelfläche, wenn eben die Höhe des
inneren Cylinders kleiner ist, als die des äusseren; daraus
folgt dann weiter, dass durch ein Flächenelement in der
Nähe des Randes weniger Wärme hindurchgeht als durch ein
solches, das sich auf dem mittleren Theile der äusseren Mantel-
fläche befindet.

Um die Wärmemenge w_2 zu erhalten, die durch die beiden
ebenen Endflächen des äusseren Cylinders geht, multiplicirt
Hr. Graetz den Ausdruck 2. mit $2 R^2 \pi$.

$$w_2 = k \cdot \tau \frac{2 \pi \cdot 2 R^2}{H - h}.$$

Dieser Ausdruck wäre wieder richtig, wenn die Endflächen
des inneren Cylinders nicht kleiner wären, als die Endflächen

des äusseren. Da dies aber der Fall, so ist aus den entsprechenden Gründen wie vorhin w_2 ebenfalls zu gross. Der Graetz'sche Ausdruck für die Gesamtwärmemenge

$$w = w_1 + w_2 = k \cdot \tau \cdot 2 \pi \left\{ \frac{H}{\log \text{ nat. } \frac{R}{r}} + \frac{2 R^2}{H - h} \right\} = k \cdot \tau \cdot B.$$

ist also zu gross. Hr. Graetz zeigt nun, dass der von ihm abgeleitete Ausdruck B grösser ist — und zwar um 9,1 Proc. — als der von mir benutzte Ausdruck A und schliesst daraus, dass A ungefähr 9,1 Proc. zu klein sei. Ich vermisse bei dieser Ableitung den Beweis, dass der Werth B der Wahrheit näher kommt als A . Da B nach der eigenen Angabe des Autors nur durch eine angenäherte Berechnung gefunden wurde, ist dies durchaus nicht selbstverständlich. Dadurch dass man die Grösse 1 mit $2 \pi \rho H$, die Grösse 2 mit $2 R^2 \pi$ multiplicirt, erhält man einen *oberen* Grenzwert B , der von dem wahren Werthe nicht erreicht werden kann. Würde man die Grösse 1 mit $2 \pi \rho h$, die Grösse 2 mit $2 r^2 \pi$ multipliciren, so hätte man in ähnlicher Weise eine *untere* Grenze für den gesuchten Ausdruck gefunden. Fasst man das Ergebniss der neuen Berechnung des Hrn. Graetz kurz zusammen, so findet sich, dass der von mir benutzte Ausdruck A kleiner sein muss, als ein von Hrn. Graetz berechneter oberer Grenzwert B . Da diese Forderung erfüllt wird, *so ist darüber, worauf es gerade ankommt, ob nämlich A zu gross oder zu klein sei, nichts entschieden.*

Eine ganz strenge Berechnung lässt sich, wie Hr. Graetz richtig bemerkt, ohne Schwierigkeit nicht durchführen. Man kann indess dadurch, dass man in verschiedener Weise angenäherte Werthe ermittelt, zeigen, dass der etwa noch vorhandene Fehler in dem von mir früher angegebenen Resultat A nur gering sein kann. Befolgt man den Gedanken des Hrn. Graetz, indem man die Wärmemenge, die durch die Mantelfläche geht, gesondert von jener berechnet, die durch die ebenen Endflächen dringt, so darf man aus den früher angegebenen Gründen nicht die ganze Oberfläche des äusseren Cylinders mit den Ausdrücken 1 und 2 in Ansatz bringen, sondern hat einen Werth zu suchen, dessen Grösse zwischen

den Oberflächen des inneren und des äusseren Cylinders liegt. Nimmt man als Höhe und Radius die mittleren Werthe, die sich aus den Dimensionen¹⁾ der beiden Cylinder ergeben, so erhält man:

$$B' = 2\pi \left\{ \frac{\frac{H+h}{2}}{\log \text{ nat. } \frac{R}{r}} + \frac{2 \left(\frac{R+r}{2} \right)^2}{H-h} \right\} = 235,88.$$

Dieser Werth weicht nur um $1/2$ Proc. von dem Werthe $A = 234,66$ ab.

Ferner lässt sich in folgender Weise eine getrennte Berechnung für die Mantel- und Endflächen ausführen. Denkt man sich eine Cylinderfläche (nebst Endflächen), die parallel den Cylindern durch den Zwischenraum gelegt ist, so ist die Wärmemenge, die durch diese Fläche pro Zeiteinheit hindurchgeht, unabhängig davon, welchen Abstand diese Fläche von der äusseren Begrenzung besitzt.

Ist der Radius der Mantelfläche ϱ , so ist die Höhe $(h + 2(\varrho - r))$. Die durch diese Mantelfläche gehende Wärmemenge w_1 ist

$$w_1 = -k \{ (h + 2(\varrho - r)) 2\varrho\pi \} \frac{d\vartheta}{d\varrho}$$

Intergrirt man diese Gleichung zwischen den Grenzen $\varrho = r$ resp. R und $\vartheta = \tau$ resp. ϑ , so erhält man

$$w_1 = k\tau \cdot 2\pi \cdot \frac{h - 2r}{\log \text{ nat. } \frac{R}{r} \cdot \frac{h}{H}}.$$

Die beiden ebenen Endflächen des Cylinders mit dem Radius ϱ sind gleich $2\varrho^2\pi$; die Wärmemenge w_2 , die durch diese Fläche hindurchgeht, ist

$$w_2 = -k \cdot 2\varrho^2\pi \cdot \frac{d\vartheta}{dz}$$

wo z mit der Cylinderaxe zusammenfällt. Da

1) Die Dimensionen sind folgende:

$$H = 7,0070 \text{ cm; } h = 6,3160 \text{ cm.}$$

$$R = 1,7505 \text{ „ ; } r = 1.4050 \text{ „}$$

2) In meiner frühern Abhandlung (Pogg. Ann. 156. p. 507. 1875) hatte ich $d\vartheta/d\varrho$ statt $d\vartheta/dx$ gesetzt und den obigen Ausdruck mit dem für die Mantelfläche vereinigt; Hr. Graetz hat darauf hingewiesen, dass dies incorrect ist.

$$(R - r) = \frac{H - h}{2},$$

kann man setzen:

$$\varrho = r + z$$

und erhält dann:

$$w_2 = -k \cdot 2\pi (r + z)^2 \frac{d\vartheta}{dz}$$

Integriert man diese Gleichung zwischen den Grenzen $z = 0$ resp. $(H - h)/2$ und $\vartheta = \tau$ resp. 0 , so wird

$$w_2 = k \cdot \tau \cdot 2\pi \cdot \frac{2R \cdot r}{H - h}$$

Es ist also die gesammte pro Zeiteinheit durchgehende Wärmemenge gleich

$$w = w_1 + w_2 = k \cdot \tau \cdot 2\pi \left\{ \frac{h - 2r}{\log \text{nat.} \left(\frac{R}{r} \cdot \frac{h}{H} \right)} + \frac{2R \cdot r}{H - h} \right\} = k \cdot \tau \cdot C.$$

Für C findet man 234,58, ein Werth, der fast vollständig mit $A = 234,66$ übereinstimmt. Auch die vorliegende Rechnungsweise ist nicht vollkommen correct, da in der Nähe des Randes die Wärmeströmung bei den Mantelflächen nicht in der Richtung der Radien und bei den Endflächen nicht parallel der Cylinderaxe erfolgt. Bei kleinem Abstand der beiden Cylinder ist der Fehler aber nur unbedeutend.

Um noch auf einem anderen Wege zu einem Näherungswerthe zu gelangen, wurden die Radien r_1 und r_2 zweier concentrischer Kugeln berechnet, die folgenden Bedingungen genügen:

$$r_2 - r_1 = \frac{H - h}{2} = R - r$$

$$4\pi \left(\frac{r_2^2 + r_1^2}{2} \right) = \frac{S + s}{2}$$

wo S und s die Oberflächen des äusseren und inneren Versuchscylinders bedeuten. Während die erste Gleichung aussagt, dass der Abstand der beiden Kugeln gleich dem Abstände der beiden Versuchscylinder ist, ist nach der zweiten das Mittel der beiden Kugeloberflächen gleich dem Mittel aus den Oberflächen der beiden Cylinder. Für den vorliegenden Fall wird die Wärmemenge, die von der inneren zur äusseren Kugel geht,

$$w = k \cdot \tau \cdot 4 \pi \frac{r_2 \cdot r_1}{r_2 - r_1} = k \cdot \tau \cdot D = k \cdot \tau \cdot 235,86$$

Wendet man die für die Kugel gültige Formel in entsprechender Weise auf die beiden Cylinder an, so wird die Wärmemenge

$$w = k \tau \cdot \frac{\sqrt{S \cdot s}}{R - r} = k \cdot \tau \cdot E = k \cdot \tau \cdot 234,51.$$

wo S und s ebenso, wie oben, die gesammten Oberflächen der beiden Versuchscylinder bezeichnen und $R - r$ ihren Abstand angibt.

Stellt man die so ermittelten Werthe mit dem früher benutzten A zusammen

$$A = 234,66; B' = 235,88; C = 234,58; D = 235,86; \\ E = 234,51.$$

so sieht man, dass trotz der verschiedenartigen Berechnung nur kleine Unterschiede (im Maximum 0,58 Proc.) sich ergeben. Die Ursache hierfür liegt darin, dass, wenn der Abstand der beiden Cylinder gegenüber ihren Dimensionen klein ist, die spezifische Wirkung der Randzone auch nur klein ist; in diesem Falle ist daher die Art, wie man die Randzone bei der Berechnung berücksichtigt, vorausgesetzt, dass man Grenzwerte vermeidet, für das numerische Endresultat nur von geringer Bedeutung. Es ist desshalb nicht wahrscheinlich, dass die Grösse A , die zur Berechnung der Wärmeleitung benutzt ist, einen Fehler enthält, der 1 Proc. von dem wahren Werthe abweicht; das Gleiche gilt dementsprechend auch von dem absoluten Werthe der Wärmeleitung.

Jena, März 1892.