**X. Zu den Versuchen des Hrn. L. Graetz:
„Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase und
ihre Abhängigkeit von der Temperatur“¹⁾;
von A. Winkelmann.**

Hr. Graetz²⁾ hat mit zwei Apparaten die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung der Gase bestimmt und gelangt zu dem Resultat, dass für Luft der Temperaturcoëfficient nahezu gleich dem von der Clausius'schen Theorie geforderten, nämlich gleich 0,00183 sei.

Ich werde im Folgenden zeigen, dass dieses Resultat des Hrn. Graetz nur aus einer mangelhaften Berechnung der Beobachtungen hervorgegangen ist, und dass eine richtige Berechnung Werthe für die Coëfficienten liefert, die im Mittel gleich 0,0009 sind.

Hr. Graetz setzt voraus, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit v proportional der Temperatur wächst, und erhält dann aus der Gleichung:

$$(1) \quad \vartheta \cdot \log e = \frac{1}{\alpha} \cdot \log \left(\frac{1 + \beta \ell}{1 + \beta \ell_0} \cdot \frac{\ell_0}{\ell} \right) \quad \text{den Werth von } \alpha.$$

Dieser Werth α stellt die Abkühlungsgeschwindigkeit dar und bezieht sich auf die Temperatur des Bades, also bei den Versuchen in niedriger Temperatur auf 0°. Der Werth von β gibt ein Maass für die Abhängigkeit der Abkühlungsgeschwindigkeit von der Temperatur.

Die Beobachtungen in der niedrigen Temperatur wurden so ausgeführt, dass in dem Intervalle von 60 bis 20° von 5 zu 5° die Abkühlungszeiten bestimmt wurden, während der Apparat in schmelzendem Eise stand. Bei der höheren Temperatur befand sich der Apparat in siedendem Wasser, und wurden die Beobachtungen in dem Intervall von 160 bis 120° ausgeführt. Aus diesen Beobachtungen wird dann α_0 und α_{100} nach der Gleichung (1) abgeleitet, nachdem β für jeden einzelnen Versuch besonders bestimmt ist.

Hr. Graetz hat erkannt, dass β sich nicht sehr genau aus den Beobachtungen berechnen lässt, es ist ihm aber ent-

1) In besonderem Druck erschienen. Juli 1881.

2) Graetz, Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase; Habilitationsschrift. München 1881. Dieser Band. p. 232.

gangen, dass infolge dieser Unsicherheit auch α ungenau werden muss. Eine Unsicherheit von drei Proc. in der Bestimmung von α lässt aber die Bestimmung des Temperaturcoefficienten mit irgend genügender Genauigkeit gar nicht zu.

$$\text{Es ist nämlich: } \frac{k_{100}}{k_0} = \frac{C_{100}}{C_0} \frac{\alpha_{100} - \alpha_{s,100}}{\alpha_0 - \alpha_{s,0}} \quad (2)$$

Nach dieser Gleichung findet Hr. Graetz beim App. I:

$$\frac{k_{100}}{k_0} = 1,174 \text{ oder } \gamma = 0,00174.$$

Nimmt man statt 0,006 393 für α_{100} den Werth 0,006 601, so findet man: $\frac{k_{100}}{k_0} = 1,265$ oder $\gamma = 0,00265$.

Dass dieser Werth 0,006 601, welcher etwa um drei Proc. grösser ist als der Graetz'sche, die Beobachtungen des Hrn. Graetz ebenso gut wiedergibt, wie sein eigener Werth, lässt sich leicht zeigen.

Hr. Graetz hat zwei Reihen¹⁾ mitgetheilt, in denen die Beobachtungszeiten vollständig bis auf die erste übereinstimmen; in der ersten Reihe steht die Zeit 11, während in der zweiten Reihe die Zeit 12 steht. Man kann daher beide Reihen zusammenfassen und die erste Zeitbeobachtung gleich 11,5 setzen. Man erhält dann:

β

t	beob.	ber. v. Gr.	Diff.	ber. v. W.	Diff.
163,6	0	—	—	—	—
158,7	11,5	11,3	+0,2	11,4	-0,1
153,8	24	23,7	+0,3	23,8	+0,2
148,8	38	37,6	+0,4	37,8	-0,2
143,9	53	52,9	+0,1	53,1	-0,1
138,9	71	70,5	+0,5	70,6	+0,4
134,0	90	90,2	-0,2	90,2	-0,2
129,0	114	113,7	+0,3	113,5	+0,5
124,0	141	142,0	-1,0	141,4	-0,4

Den berechneten Werthen liegen die Constanten:

von Graetz

von Winkelmann²⁾

$$\alpha_{100} = 0,006\ 393$$

$$0,006\ 601$$

$$\beta = 0,001\ 8$$

$$0,001\ 1$$

zu Grunde.

1) L. c. p. 246.

2) Früher hatte ich für β 0,0010 gesetzt; mit dem obigen Werthe 0,0011 wird die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung noch grösser.

Aus dieser Darlegung folgt, dass der Werth $\gamma = 0,00265$ ebenso gut mit den Beobachtungen des App. I übereinstimmt, wie der Werth 0,00174, den Hr. Graetz angibt.

Nun bestimmt sich aber γ nach der Gleichung (2) aus vier Werthen von α ; schon eine Aenderung an einem Werthe von α hat, wie oben gezeigt, zur Folge, dass γ um fast 50 Proc. zunimmt; diese Aenderung könnte man noch wachsen lassen, wenn man versuchen wollte, auch für die weiteren α andere Werthe, welche mit den Beobachtungen stimmen, einzuführen. Ferner wäre es leicht, für γ bedeutend kleinere Werthe, als Hr. Graetz angibt, zu erhalten, sodass man für γ alle Werthe darstellen könnte, die zwischen 0,0010 und 0,0030 liegen.

Hieraus geht hervor, dass, wenn man nach der Methode des Hrn. Graetz die Versuche berechnet, dieselben keine Beweiskraft besitzen.

Ich habe mich bisher auf die Besprechung der Versuche mit dem App. I beschränkt. In Hinsicht des App. II verhält sich die Sache aber ganz ebenso.

Ich will hier keine neue Rechnung ausführen, sondern an den Rechnungsergebnissen des Hrn. Graetz selbst zeigen, wie gross die Unsicherheit in der Bestimmung der Abkühlungsgeschwindigkeit ist. In der höheren Temperatur finden sich beim App. II folgende Beobachtungen bei den Versuchen mit Kohlensäure¹⁾:

	Versuch Nr. 1	Versuch Nr. 2
t	ϑ	
161,7	0	0
156,6	11,5	12
151,5	25	26
146,4	39,5	40,5
141,3	55,5	58
136,3	74	76
131,2	97	99
126,2	122	124
121,2	154	157
Druck der Luft	70 mm	10 mm
α	0,005 595	0,005 891 5
β	0,005 25	0,003 34

1) l. c. p. 251.

Die vorstehenden Versuchsreihen werden in Verbindung mit einer dritten dazu verwerthet, die Wärmeleitung der Kohlensäure bei 100° zu bestimmen. Die erste Versuchsreihe bezieht sich auf die Temperatur $99,2^{\circ}$, die zweite auf $99,35^{\circ}$ des Bades, wie eine kurze Rechnung ergibt. Diese Temperaturdifferenz von $0,15^{\circ}$ hat auf die Abkühlungsgeschwindigkeit einen Einfluss von etwa 0,5 Proc. Vergleicht man die entsprechenden Zeitbeobachtungen der beiden Versuche, so liefert der erste Versuch ausnahmslos die kleineren Werthe, und zwar um etwa 2,5 Proc. Hieraus folgt, dass der erste Versuch die grössere Abkühlungsgeschwindigkeit ergeben muss, wenn die Berechnung richtig ausgeführt wird, und zwar um etwa zwei Proc. Statt dessen findet Hr. Graetz nach seiner Berechnung die Abkühlungsgeschwindigkeit α beim ersten Versuche um mehr als fünf Proc. kleiner als beim zweiten Versuche. Die Unsicherheit in der Bestimmung der Abkühlungsgeschwindigkeit beträgt daher nach der Berechnung des Hrn. Graetz selbst sieben Procent.

Wie kommt es, dass die Berechnung des Hrn. Graetz nothwendig eine so grosse Unbestimmtheit für den Werth von γ herbeiführt, sodass eine sichere Bestimmung gar nicht ausführbar ist. Der Grund liegt darin, dass die massgebende Grösse α_0 oder α_{100} , welche von Hrn. Graetz berechnet wird, gar nicht in dem Rahmen der Beobachtungen liegt. Wenn man die Abkühlungsgeschwindigkeit im schmelzenden Eise für das Intervall t_0 und t_1 beobachtet, so bezieht sich dieselbe auf die Temperatur $(t_0 + t_1)/4$, wie ich früher¹⁾ unter der Voraussetzung nachgewiesen habe, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit der Temperatur proportional wächst. Die erste Beobachtung des Hrn. Graetz in dem Intervall von 60 bis 55° bezieht sich daher auf $(60 + 55)/4 = 29^{\circ}$; die letzte Beobachtung in dem Intervall von 60 bis 20° auf $(60 + 20)/4 = 20^{\circ}$. Der Temperaturcoefficient β ist also aus einem kleinen Intervall abzuleiten und daher unsicher. Diese Unsicherheit überträgt sich auf α in um so stärkerem Maasse,

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 514. 1876.

je weiter die Temperatur, auf welche sich α bezieht, von dem Beobachtungsintervall 20 bis 29° entfernt ist.

Ein richtiges Resultat erhält man, wenn man nach der Formel:

$$\alpha \cdot \log e = \frac{1}{\theta} \cdot \left(\frac{t_0}{t} \right)$$

den Werth $\alpha \cdot \log e$ für jedes θ berechnet und die so gewonnenen Werthe zu einem Mittelwerthe vereinigt. Die Werthe $\alpha \cdot \log e$ nehmen mit wachsender Zeit ab, da die Abkühlungsgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur selbst abnimmt. Die Abhängigkeit der letzteren von der Temperatur ist für die Strahlung allein eine andere, als bei den Versuchen, in welcher Leitung und Strahlung zusammen auftreten. Trotzdem beziehen sich die Mittelwerthe der beiden Abkühlungsgeschwindigkeiten auf die gleiche Temperatur, wenn beide mal für dasselbe Temperaturintervall beobachtet ist, und wenn ferner die Annahme gemacht wird, dass in beiden Fällen die Abkühlungsgeschwindigkeit für das kleine Intervall der Temperatur proportional wächst. Es folgt dies aus der Betrachtung, welche ich früher¹⁾ angestellt habe; dort ist auch die Mitteltemperatur angegeben, auf welche sich der Mittelwerth der Abkühlungsgeschwindigkeiten bezieht.

Ich stelle im Folgenden die Mittelwerthe zusammen, welche sich aus den Versuchen des Hrn. Graetz ergeben, wenn man die Werthe für die kleinste Zeit als zu ungenau unberücksichtigt lässt.

Apparat I.

	Mittelwerth von $\alpha \log e$	Temperatur, auf welche sich der Mittelwerth bezieht	Temperatur des Bades ²⁾	Druck der Luft in mm
Strahlung	0,000 842 5	24,98	0	0
„	0,001 942	125,65	100,05	0
Leitung der Luft +	0,001 801	24,98	0	19
Strahlung	0,001 778	„	0	9
	0,003 017	125,63	100,0	33 und 9

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 514. 1876.

2) Die Temperaturen des Bades sind beim siedenden Wasser von Hrn. Graetz nicht angegeben; die oben mitgetheilten Werthe sind aus den von Hrn. Graetz berechneten Zeiten abgeleitet.

Apparat II.

	Mittelwerth von " log e	Temperatur, auf welche sich der Mittelwerth bezieht	Tempera- tur des Bades	Druck der Luft in mm
Strahlung	0,000 958	24,03	0	0
"	0,002 209	124,39	99,80	0
"	0,002 67	24,03	0	35
Leitung der Luft +	0,002 084	"	0	5
Strahlung	0,003 371	124,27	99,55	100
"	0,003 323	124,24	99,5	35
"	0,003 234	124,24	99,5	5

Mit Hülfe dieser Werthe erhält man für den Coëfficienten der Wärmeleitung der Luft:

$$\gamma \text{ aus Apparat I } 0,00159 \quad \text{II } 0,00017 \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} \gamma \text{ aus Apparat I} \\ \gamma \text{ aus Apparat II} \end{matrix}} \right\} \text{Mittel } 0,00088.$$

Die beiden Werthe der Temperaturcoëfficienten, wie sie die richtige Berechnung der Versuche ergibt¹⁾, stehen bei beiden Apparaten im Verhältniss von 9 zu 1; der Mittelwerth beider ist 0,00088, während die Theorie von Clausius den Werth 0,00183 fordert. Hr. Graetz hatte infolge mangelhafter Berechnung gefunden für App. I 0,00174 und für App. II 0,00200.

Der absolute Werth für die Wärmeleitungsfähigkeit der Luft wird gegenüber dem von Hrn. Graetz gefundenen ebenfalls modificirt:

Apparat I liefert 0,000 046 44 bei 24,98°

4445 „ 0°

Apparat II liefert 5025 „ 24,03°

4817 „ 0°

Die Reduction auf 0° ist unter der Voraussetzung vorgenommen, dass der Temperaturcoëfficient der Wärmeleitung gleich 0,0018 sei.

Hr. Graetz hatte gefunden beim Apparat I 0,000 048 44

" " II 48 31

¹⁾ Rechnet man nach der Methode, welche ich (Wied. Ann. 11. p. 480. 1880) angegeben habe, bei welcher die etwaigen Fehler in den Beobachtungen der kleinen Zeiten einen geringen Einfluss haben, so erhält man fast dasselbe Resultat wie oben. Für die spätere Schlussfolgerung ist die kleine Aenderung ohne Bedeutung.

Das Resultat der Berechnung ist folgendes: 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.

Auf die Bemerkungen des Hrn. Graetz, welche den Grund der Differenzen zwischen unseren Beobachtungen angeben sollen, will ich hier nicht eingehen. Nur darf ich einen Punkt nicht unberührt lassen. H. Graetz sagt¹⁾: „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:

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

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

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

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

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 18% . Sind aber die absoluten Werthe von k nicht richtig, so hat man gar keine Schätzung über die Genauigkeit der Temperaturcoefficienten.“

Hier waltet ein merkwürdiges Missverständniss von Seiten des Hrn. Graetz ob. Dieselbe Formel, welche Hr. Graetz anwendet, um $k_{7,5}$ zu berechnen, habe ich²⁾ benutzt, um r_2 (ich nannte diese Grösse damals R) zu ermitteln. Es ist nämlich r_2 nicht direct gemessen, sondern es ist in die obige Formel der richtige Werth $k_{7,5} = 0,000\ 052\ 5$ eingesetzt und dann r_2 berechnet. Hätte Hr. Graetz zusammengehörige Werthe für r_2 und C in die Formel eingesetzt, so hätte er selbstverständlich genau den Werth $0,000\ 052\ 5$ wieder finden müssen. Es ist dies aber von Hrn. Graetz nicht geschehen.

1) l. c. p. 256.

2) A. Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 541. 1876.

Als ich die Berechnung von r_2 ausführte, war mir der Wasserwerth C nur annähernd bekannt, da auf das Gewicht des Glases keine Rücksicht genommen werden konnte; mit diesem Näherungswerth wurde dann r_2 von mir unter Zuhülfenahme von $k_{7,5} = 0,000\,052\,5$ berechnet. Später habe ich zum Zweck einer weiteren Untersuchung¹⁾ die Apparate zertrümmert und die Wasserwerthe genau bestimmt. Diesen neuen Wasserwerthen entsprechend hätten dann auch die Werthe für die Radien geändert werden müssen. Hr. Graetz hat nun mit den neuen Wasserwerthen und mit den nicht dazu gehörigen alten Werthen der Radien die Rechnung für $k_{7,5}$ ausgeführt. Dass er dabei nicht den Werth $0,000\,052\,5$ für die Wärmeleitung der Luft wiederfand, ist selbstverständlich und beweist nichts gegen meine Versuche.

Obwohl durch die Versuche des Hrn. Graetz meine früher gefundenen Resultate nicht widerlegt sind, halte ich den Werth $0,00275$ als den Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung der Luft nicht mehr für sicher. Seit längerer Zeit mit neuen Versuchen über die Wärmeleitung beschäftigt, haben die neuerdings gewonnenen Resultate mich an dem früher aufgestellten Werthe zweifeln lassen. Indessen ist es mir bisher noch nicht gelungen, ein sicher entscheidendes Resultat zu erzielen, und habe ich mehr und mehr die Ansicht gewonnen, dass sich dieses erst wird erreichen lassen, wenn das Quecksilber und auch theilweise das Glas bei den Versuchen vermieden werden kann.

Hohenheim, Juli 1881.

**XI. Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase.
Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn.
Winkelmann; von L. Graetz.**

Hr. Winkelmann hat gegen meine Arbeit: Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase einige Einwände erhoben, die meine Behauptungen nicht widerlegen. — Er macht zuerst auf die Unsicherheit in der Bestimmung des Correc-

1) A. Winkelmann, Wied. Ann. 1. p. 63. 1877.