

Bei sämtlichen derartigen Versuchen geht Wärme auch durch Strahlung über, und es muss die Wärmestrahlung entweder direct berechnet oder durch „Differenzbeobachtungen“ eliminiert werden. Es lag daher nahe, auch bei tiefen Temperaturen die experimentelle Untersuchung anzustellen. Bei Versuchen mit tiefen Temperaturen zur Ermittlung der Wärmeleitungsfähigkeit von Gasen ist nämlich besonders günstig der Umstand, dass nach unten hin der Anteil der „Wärmeleitung“ relativ zum Anteil der Wärmestrahlung wächst, denn da die Wärmestrahlung sich ändert mit der vierten Potenz der absoluten Temperatur, nimmt sie sehr rasch mit der Temperatur ab, sodass immer mehr die „Leitung“ zur Geltung kommt. Alle früheren Beobachtungsintervalle bei Ermittlung der Wärmeleitungsfähigkeit von Gasen haben den Eispunkt nicht überschritten. Vorliegende Untersuchung erstreckt sich zum ersten Male auf tiefe Temperaturen.

§ 1. Methode und Apparate.

Mit einem sehr sorgfältig hergestellten Quecksilberapparat (Kugelthermometer concentrisch in eine kugelförmige Hülle eingeschmolzen) wurde zuerst die Wärmeleitungsfähigkeit der atmosphärischen Luft durch Beobachtungen im Intervall von $60-20^{\circ}$ nach der Methode von Kundt und Warburg bestimmt und dabei der Wert

$$k = 0,000\,052\,3$$

gefunden, welcher sich auf die Temperatur von 25° bezieht, ein Resultat, welches nahezu vollständig mit dem von Graetz (l. c.) erhaltenen Wert übereinstimmt, nicht aber mit dem von E. Müller¹⁾, der sich zuletzt mit experimentellen Untersuchungen über die absolute Wärmeleitungsconstante der Luft beschäftigt hat.

In den folgenden Versuchen konnte diese Methode, nach welcher die Wärmestrahlung direct gemessen wird, nicht angewendet werden, denn der Apparat durfte nicht erhitzt werden und liess daher das unbedingt erforderliche hohe Vacuum²⁾ nicht

¹⁾ E. Müller, Dissertation, p. 47. Leipzig 1897; Wied. Ann. 60. p. 117. 1897.

²⁾ A. Kundt und E. Warburg, Pogg. Ann. 156. p. 198–206. 1875.

zu. Es wurde daher das von Winkelmann ¹⁾ 1875 benutzte Verfahren gebraucht und die Abkühlung eines und desselben Thermometers in zwei Hüllen mit verschiedenen Radien beobachtet. Die Wärmestrahlung wird hier, statt direct bestimmt zu werden, durch Differenzbeobachtungen eliminiert. In die zwei Hüllen, deren Kugelradien

$$R_1 = 1,641 \text{ cm}$$

und

$$R_2 = 2,929 \text{ cm}$$

betragen, passte mittels Schliff genau centriscch das Thermometer, dessen Flüssigkeit, um tiefe Temperaturen auszuhalten, Petroläther war.

§ 2. Das Petrolätherthermometer.

Sein Gefäss, selbst kugelförmig, vom inneren Radius,

$$r_i = 0,4287 \text{ cm}$$

(er wurde vor der Füllung durch Wägung bestimmt), und vom äusseren Radius

$$r_a = 0,480 \text{ cm},$$

war möglichst dünnwandig; die Länge des Thermometerstiels von der Kugel bis zum Schliff, also der Teil, welcher noch innerhalb der Hülle sich befand, wurde entsprechend dem Einfluss des Stiels auf die Abkühlung des Thermometers, auf ein Minimum reducirt und so gewählt, dass für die grössere Hülle zwischen Gefäss und Schliff gerade noch der nötige Raum verblieb, um in das cylindrische Rohr der Hülle das seitliche Ausflussrohr zur Luftpumpe und zu den Gasentwickelungsapparaten anzubringen. So betrug diese Länge bloss 3,7 cm. Oberhalb des Schliffs begann sofort die Scala. Die Capillare wurde vor der Füllung mittels Quecksilberfaden calibriert. Die Scala selber ist auf ein Glasrohr angebracht worden, welches über die Thermometersäule gestülpt durch ein drittes Glasrohr gedeckt war. Für die Ablesung des Einstellpunktes wurde ein Spiegel zur Vermeidung der Parallaxe benutzt. Die aufgetragene Millimetertheilung begann oben mit dem Punkt 0 ungefähr da, wohin der Eispunkt zu liegen kam, erstreckte sich nach oben bis zum

¹⁾ A. Winkelmann, Pogg. Ann. **156**. p. 507. 1875; Wied. Ann. **19**. p. 656. 1883.

Punkte 30, nach unten war sie 207 mm lang, sodass Punkt 207 gerade oberhalb des Schliffs zu liegen kam. Die Füllung des Thermometers wurde so ausprobiert, dass die Einstellung bei der Temperatur der flüssigen Luft möglichst nahe an den Schliff zu liegen kam, um den herausragenden Faden und seine Correctur, die hier bedeutend ins Gewicht fällt (vgl. p. 15), nicht unnötig zu vergrössern. Endlich sei noch bemerkt, dass das Thermometer beim Zuschmelzen des Capillarrohres in eine Kältemischung aus fester Kohlensäure und Chloroform von ca. -70° eingetaucht wurde. Dadurch war für alle höher gelegenen Temperaturen ein Überdruck in dem oberen Teil der Capillare erreicht, welcher dem Verdampfen und dem Überdestillieren der thermometrischen Flüssigkeit in diesen oberen Teil entgegentrat.

Ausser diesem beschriebenen Apparat wurde ein ähnlicher zu den Vorübungen benutzt, nur war bei diesem das Thermometergefäss cylindrisch und der darauf folgende Stiel bis zum Schliff hin länger. Ein dritter Apparat, der fehlerhaft war, wurde vom Petroläther durch dessen enorme Ausdehnung zersprengt, als sich das Thermometer nach Abkühlung in flüssiger Luft in der Zimmertemperatur wieder erwärmen sollte.

Bevor nun die einzelnen Mitteilungen über die Temperaturmessungen mit diesem Petrolätherthermometer folgen, möge noch kurz das Wichtigste über den Petroläther selber folgen, namentlich über seine Dichte und spezifische Wärme, die zur Messung absoluter Wärmebeträge unentbehrlich sind.

§ 3. Der Petroläther als thermometrische Flüssigkeit, Dichte und spezifische Wärme desselben und ihre Änderung mit der Temperatur.

1. Untersuchungen von Holborn und Wien¹⁾ im v. Linde'schen Kältelaboratorium zu München führten zur Beachtung, dass Petroläther bei der Temperatur der flüssigen Luft am flüssigsten blieb. Schon damals und später auch in Charlottenburg untersuchte Kohlrausch²⁾ zum ersten Male des näheren das Verhalten von Petroläther im Thermometer. Das auffallendste Ergebnis war neben der erst bei sehr tiefen

¹⁾ M. Holborn u. Wien, Wied. Ann. 59. p. 226. 1896.

²⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 60. p. 463 - 467. 1897.

Temperaturen sich bemerklich machenden Erstarrung, welche eigentlich mehr nur ein Zähwerden genannt werden muss, die schliesslich eintretende enorme Gesamtcontraction des Petroläthers. Dieses merkwürdige Gemisch von Kohlenwasserstoffen hatte bei -188° ein Volumen $\frac{4}{5}$ von demjenigen bei 0° und $\frac{3}{4}$ von demjenigen bei $+30^{\circ}$.

Quecksilber dehnt sich bei einem Intervall von 400° nur um $\frac{1}{14}$ aus; abgesehen von den Gasen und den Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Zustandes mag Petroläther die grösste gemessene Volumenänderung haben (l. c. p. 466). Den Siedepunkt des Petroläthers unter Atmosphärendruck hat man schon in der Nähe von $+30^{\circ}$ zu suchen. Die Dichte fand Kohlrausch (l. c.) bei 17° zu 0,6515. Die mittleren Ausdehnungskoeffizienten α fand er für die folgenden 6 Intervalle zu

Intervall	α
von 0° bis -188°	0,00111
„ 0 „ -80	0,00121
„ 0 „ -50	0,00125
„ 0 „ $+22,7$	0,00145
„ 0 „ $+26$	0,00147
„ 0 „ $+30,7$	0,00148

Da Petroläther durch fractionierte Destillation gewonnen wird, so ändern sich die Constanten desselben von Fraction zu Fraction, wenn auch nicht gerade bedeutend. So habe ich die Dichte von zwei verschiedenen, aber unter denselben Verhältnissen erhaltenen Fractionen, für die eine zu 0,6289, für die andere zu 0,6406 gefunden bei nahezu gleicher Temperatur (10°). Über die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur, desgleichen über die spezifische Wärme des Petroläthers überhaupt und ihre Änderung mit der Temperatur liegt bis jetzt noch keine Bestimmung vor. In einer Nebenuntersuchung mussten diese Grössen erst bestimmt werden, und es wurden für drei verschiedene (tiefe) Temperaturen Dichte und für drei immer weiter ausholende tiefe Temperaturintervalle die mittlere spezifische Wärme bestimmt und daraus die wahre, für eine bestimmte Temperatur t geltende spezifische Wärme berechnet.

2. Die *Dichte* wurde bestimmt mit einer feinen, nach Mohr eingerichteten Waage. Ein Tauchkörper aus Glas, innen mit

Quecksilber gefüllt, nach unten kegelförmig zugespitzt und 40,1548 g schwer, war mittels sehr dünnen Silberdrahtes an der einen Waagschale aufgehängt. Es war das Gewicht des Körpers (mit dem Draht)

in Luft = 40,2414 g

in destilliertem Wasser von 10° = 36,3600 g

in Petroläther von 8° . . . = 37,7550 g

Bezeichnet man die wahre Dichte des Petroläthers für die Temperatur t mit $d_{w,t}$ und die scheinbare mit $d_{s,t}$, so geben diese angeführten Grössen

$$1. \left\{ \begin{array}{l} d_{w,8} = 0,6408; \\ d_{s,8} = 0,6406. \end{array} \right.$$

Unter der scheinbaren Dichte ist hier der Wert verstanden, welchen man erhält, wenn man die Contraction des Glases vernachlässigt; die wahre Dichte¹⁾ ist hier wie im Folgenden unter der Berücksichtigung der Volumenänderung des Glases gefunden.

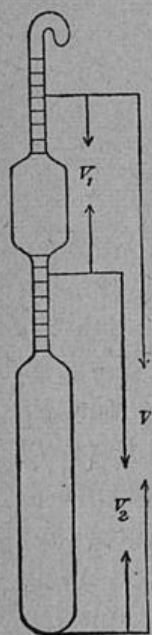


Fig. 1

Tauchte der nämliche Körper in Petroläther von -77° , so war sein Gewicht = 37,5545 g. Daraus erhält man

$$2. \left\{ \begin{array}{l} d_{w(-77)} = 0,6942; \\ d_{s(-77)} = 0,6924. \end{array} \right.$$

Für sehr tiefe Temperaturen versagte, wie man erwarten konnte, diese Methode vollständig, der Petroläther war zähe und hielt den Tauchkörper fest, sodass die Waage in jeder Lage blieb. Für die Messung der Dichte bei der Temperatur der flüssigen Luft wurde daher folgende Methode angewendet. Ein sehr dünnwandiges Glasrohr wurde auf die Form wie Fig. 1 gebracht. An die obere gezogene Capillare schloss sich die erste Erweiterung vom Volumen V_1 an, welche durch die folgende, gleichfalls gezogene Capillare mit der zweiten, grösseren Erweiterung vom Volumen V_2 in Verbindung stand. V_1 und V_2 wurden beim

¹⁾ Vgl. F. Kohlrausch, l. c.

Fertigen des Gefässes nach dem Augenmaass so gewählt, dass ungefähr das Verhältniss $V_1/V_2 = \frac{1}{4}$ galt (vgl. p. 5).¹⁾

Die zwei Capillaren wurden mit einer Scala versehen und das Gefäss so mit Petroläther gefüllt, dass die Einstellung seiner Niveaufläche in den Bereich der oberen Capillare zu liegen kam bei Zimmertemperatur, bei der Temperatur von flüssiger Luft jedoch in die zweite untere Scala fiel. Nach erreichter entsprechender Füllung wurde zugeschmolzen und die eigentliche Einstellung beobachtet, einmal bei der Zimmertemperatur, und dann in flüssiger Luft. Das Eintauchen in die flüssige Luft geschah nur sehr langsam und allmählich, um das Nachrücken der oberen Petrolätherschichten zu begünstigen und das Auftreten leerer Blasen zu verhüten. Als Gefäss für flüssige Luft diente ein weiteres, doppelwandiges Glas, welches die Form eines Reagenzglases hatte. Der Zwischenraum der zwei Glaswände war leer gepumpt. Durch die zwei Wände hindurch war ein Ablesen recht gut möglich. Nachdem die Einstellungspunkte möglichst genau bestimmt waren, wurden durch Wägung die Volumina, welche der Petroläther bei den zwei verschiedenen Temperaturen einnahm, bestimmt, und auf diese Weise ergab sich

$$3. \quad \begin{cases} d_{w(-183)} = 0,8098; \\ d_{s(-183)} = 0,8055. \end{cases}$$

Aus den drei gefundenen Werten, welche sich auf verhältnismässig weit auseinander liegende Temperaturen beziehen, berechnet sich allgemein für tiefe Temperaturen

I. die wahre Dichte des Petroläthers zu

$$d_{w,t} = 0,6444 - 0,000472t + 0,0000024t^2;$$

II. die scheinbare Dichte zu

$$d_{s,t} = 0,6440 - 0,000442t + 0,0000023t^2.$$

3. Die folgenden Bestimmungen der *specifischen Wärme* des Petroläthers sind nach der Mischungsmethode ausgeführt. Da auch die spezifische Wärme des Glases für die Berechnung

¹⁾ Dort heisst es nämlich, die Gesamtcontraction bei -188° war so gross, dass das Endvolumen $V_{-188} = \frac{4}{5} V_0$ betrug. Das entspricht den hier gewählten Verhältnissen, da $V_2 = \frac{4}{5} V$ ist

des Wasserwertes vom Thermometergefäss bekannt sein muss, Bestimmungen für Temperaturen unter 0° aber noch nicht vorliegen, wurde sie auch für das zur Anfertigung des Thermometers verwendete Glas (Normalglas) nach derselben Methode bestimmt. Arbeiten auf diesem Gebiet bei tiefen Temperaturen liegen erst seit der neuesten Zeit vor. Behn¹⁾ hat Metalle nach der Mischungsmethode in Bezug auf ihre spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen (flüssige Luft, Kältemischung aus Kohlensäure und Äther) untersucht. Von seiner Methode habe ich erst Kenntnis erhalten, nachdem diese Untersuchungen schon vollendet waren.

Es standen mir für diese Versuche äusserst feine und empfindliche Quecksilberthermometer zur Verfügung. Das im Calorimeter benutzte Thermometer umfasste eine Scala von 0° bis $+11^{\circ}$, 1 Grad war ca. 25 mm lang und in 50 Teile geteilt, und liess Ablesungen bis auf $\frac{1}{100}^{\circ}$ mit dem Fernrohr bequem zu. Als thermometrische Flüssigkeit benutzte ich nicht Wasser, wie Behn in seinen Untersuchungen anwendet, sondern rectificiertes Terpentinöl, welches vor allem keinen Eismantel um die zu untersuchenden Körper zieht und so einen gleichmässigeren Austausch der Temperaturen bewirkt. Da Terpentinöl, auch rectificiertes, nicht säurefrei ist, musste das Calorimeter, ein dünnwandiges Gefäss aus Messing, inwendig vergoldet werden, desgleichen der gebrauchte Messingrührer, welcher durch einen kleinen Motor bewegt wurde. Da der Petroläther selber für diese Untersuchungen in Messing eingeschlossen wurde, fiel auch Messing unter diese Bestimmungen. Es gelang nämlich unter grosser Vorsicht, den Petroläther in eine metallische Hülle vollständig dicht zu verschliessen. Eine Kugel aus Messing war mit einem Hals versehen, in welchen eine Versenkschraube gut eingepasst war. Die Kugel wurde mit Petroläther gefüllt, die Schraube sofort eingedreht und ihr Ende mit dem Hals an der Kugel verlötet. Die Kugel war dabei in einem Eisbad, sodass nur der Ansatz herausragte. Vor der Verlötung wurde die Kugel noch rasch auf die Waage gelegt, um das Gewicht des eingeschlossenen Petroläthers absolut zu be-

¹⁾ U. Behn, Wied. Ann. 66. p. 237. 1898; Ann. d. Phys. 1. p. 257. 1900.

stimmen. Dass vollkommen dichter Abschluss hergestellt wurde, verbürgt der Umstand, dass das Gewicht dieser Kugel nach einem halben Jahr um nichts abgenommen hatte. War es schon an sich interessant, das flüchtigste und brennbarste Gemisch von Kohlenwasserstoffen in metallischer Hülle luftdicht eingeschmolzen zu haben, so war damit besonders für die Messungen ein bedeutender Vorteil gewonnen. Die Mischungsmethode für Flüssigkeiten wird um so erfolgreicher in Anwendung kommen, je mehr der Wärmegehalt der zu prüfenden Substanz vor dem ihrer Hülle überwiegt. Statt in Metall, versuchte ich auch, den Petroläther in Glas einzuschliessen; allein dickwandiges Glas lässt, abgesehen von seiner eigenen grossen Wärmemenge, den Temperatúrausgleich allzu langsam erfolgen, dünnwandiges Glas wird vom Petroläther schon in der Handwärme zersprengt.

Die drei zu untersuchenden Körper: der Glaskörper von cylindrischer Form, der Messingkörper, aus einer dickeren Platte geschnitten vom selben Material wie die Hülle des Petroläthers und vergoldet, die Kugel (gleichfalls vergoldet) mit dem Petroläther, wurden bei den Versuchen in einem durch Kältemischungen erniedrigten Terpentinölbad auf die gewünschte Anfangstemperatur gebracht. Bei der Temperatur der flüssigen Luft wurde diese selber als Kältebad gebraucht. War die Temperatur in diesen angewendeten Mischungen constant geworden, so wurde in einem bestimmten Zeitmoment von einem Gehülfen der Körper möglichst rasch in das Calorimeter gebracht (die Zeitdauer dazu betrug Bruchteile von oder höchstens 1 sec) und dann die Abkühlung von 20 zu 20 Secunden mit Fernrohr abgelesen. Die Menge des Terpentinöls, welches haften blieb, wenn der Körper dem Bad entnommen und in das Calorimeter übertragen wurde, war bestimmt worden für die zwei Kältemischungen Eis und Salz, Kohlensäureschnee und Äther, und zwar durch viele Wägungen, aus welchen das Mittel zur Anwendung kam (vgl. Tab. I, wo die Zahlenwerte angegeben sind); bei der Temperatur der flüssigen Luft fiel diese Correctur weg. Teilchen von flüssiger Luft blieben an den Körpern kaum haften, und wenn wirklich, dann hat die während des Transportes ins Calorimeter aus der Umgebung zugeführte, sehr kleine Wärmemenge leicht das Verdampfen dieser Teilchen bewirken können, weil flüssige Luft eine äusserst geringe Verdampfungswärme

besitzt. Der Einfluss der Wärmestrahlung aus der Atmosphäre auf das Calorimeter wurde in der üblichen Weise vor und nach der Temperatúrausgleichung beobachtet und in Rechnung gebracht.

Für die spezifische Wärme des Terpentinöls wurde der Wert nach Regnault zu

$$c_t = 0,41058 + 0,0012386 t - 0,000003981 t^2 \text{ } ^1)$$

genommen. Übrigens habe ich die mittlere spezifische Wärme zwischen 4 und 9° selber bestimmt zu 0,4187, ein Wert, welcher sehr gut stimmt mit dem aus der Regnault'schen Formel berechneten (0,41851). Der Wasserwert des Calorimeters, Rührers und Thermometers wurde für die verschieden auftretenden Mitteltemperaturen genau berechnet. Auch für das Terpentinöl im Calorimeter wurde die jeweilige mittlere spezifische Wärme genommen. Von ca. 40 Versuchen wurden die besten zur Berechnung benutzt. Was die Versuche geben, sind nur mittlere spezifische Wärmen c_m . Aus ihnen berechnet sich aber die wahre, für eine bestimmte Temperatur t geltende, c_t mit Hülfe der Gleichungen:

$$\begin{aligned} c_t &= c_0 + \alpha t + \beta t^2; \\ c_m &= \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} c_t dt = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (c_0 + \alpha t + \beta t^2) dt \\ &= c_0 + \frac{1}{2} \alpha (t_1 + t_2) + \frac{1}{3} \beta (t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2). \end{aligned}$$

Bevor ich die Werte der c_t angebe, mögen die zu Grunde liegenden gemessenen Grössen hier gedrängten Platz finden (vgl. Tab. I).

Es werden die wahren spezifischen Wärmen c_t aus diesen gefundenen c_m

für Glas: $c_t = 0,1614 + 0,000763 t + 0,00000294 t^2$;

für Messing: $c_t = 0,0890 + 0,000316 t + 0,00000103 t^2$;

für Petroläther: $c_t = 0,4194 - 0,000395 t - 0,00000143 t^2$;

gültig im Intervall von ca. + 10° bis - 190°.

¹⁾ A. Wüllner, Lehrb. der Experimentalphysik 2. p. 586. 1896.

Tabelle I.

Körper mit Angabe des Gewichtes	Terpentinöl im Calorimeter g	Temperatur im Calorimeter		Mittlere spec Wärme des Terpentinöls in diesem Intervall	Wasserwerte des Calorimeters, Rührers und Thermometers zusammen für die jeweiligen mittl. Temperaturen	Temperatur des untersuchten Körpers		Aus dem Kältebad dem Körper anhaftendes Terpentinöl g	Die mittleren specif. Wärmen c_m der unter- suchten Körper
		Anfang	Schluss			Anfang	Schluss		
I Der Glaskörper 11,5225 g	106,452	10,55°	9,63°	0,4225	9,0965	— 16,50°	9,63°	0,178	0,1590
	116,816	8,98	6,30	0,4195	9,0816	— 78,30	6,30	0,311	0,1395
	114,744	9,51	4,71	0,4189	9,0741	— 185,38	4,71	—	0,1253
II Der Messing- körper 22,655 g	108,493	8,21	7,31	0,4158	9,0816	— 16,50	7,31	0,162	0,0875
	116,646	10,67	7,70	0,4214	9,0890	— 79,50	7,70	0,512	0,0795
	117,028	10,17	4,85	0,4195	9,0664	— 185,38	4,85	—	0,0718
III Der Körper mit Petroläther, 10,745g Messing und 6,035 g Petrol- äther	104,492	9,42	7,80	0,4208	9,0890	— 16,20	7,80	0,243	3,4834
	108,961	6,23	0,84	0,4142	9,0511	— 79,50	0,84	0,5	3,4531
	115,038	10,98	— 0,14	0,4166	9,0587	— 185,38	— 0,14	—	3,4219
Wasser- wert für den ganzen Körper									c_m für den ganzen Petrol- äther

Es fällt hier einigermassen auf, dass die spezifische Wärme des Petroläthers mit abnehmender Temperatur zunimmt. Diese Zunahme mit fallender Temperatur, welche dieses Destillationsproduct mit dem Quecksilber zufällig gemeinsam zu haben scheint, machte sich bei allen Versuchen, die angestellt wurden, gleich bemerkbar. Schon im Intervall von 0° bis -80° ergibt sich dies, sodass man für die Erklärung dieses Ergebnisses kaum Erstarrung des Petroläthers annehmen darf; eine ganz befriedigende Aufklärung aber giebt eine Abhandlung von L. Sohncke¹⁾ „Über die Änderung der specifischen Wärme mit der Temperatur“. Die daselbst definierte „äussere Disgregationsarbeit“, auf das Verhalten des Petroläthers angewendet, würde aussagen:

„In höheren Temperaturen sind wegen der eingetretenen enormen Volumenvergrösserung des Petroläthers die Molecüle weiter auseinander gerückt als zuvor, diese wirken daher alsdann mit geringeren Kräften aufeinander als bei tieferen und tiefsten Temperaturen. Dies Verhalten der Molecüle bedingt daher bei tiefen Temperaturen den Aufwand einer grösseren äusseren Disgregationsarbeit als bei höheren Temperaturen und die Zunahme dieser Arbeit bedingt hinwiederum die Zuführung einer grösseren Wärmemenge, d. h. eine Zunahme der specifischen Wärme mit sinkender Temperatur.“

Die Sonderstellung des Petroläthers in seiner Volumenänderung wirft, wie man nach dem vorausgehenden annehmen darf, auch ein aufklärendes Licht auf seine Ausnahme in der Änderung der specifischen Wärme mit der Temperatur.

§ 4. Die Temperaturmessung.

Sämtliche Temperaturen unter 0° sind angegeben und genommen von einem Thermoelement Eisen-Constantan, welches laut Prüfungsschein vom 15. Januar 1898 in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt auf seine elektromotorische Kraft bei tiefen Temperaturen bis zu $-77,2^{\circ}$ (-80°) untersucht wurde, und einem Spannungsmesser „Keiser & Schmidt Nr. 1140“, der gleichfalls mit Prüfungsschein aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (15. Januar 1898) versehen ist. Um die noch tiefer gelegenen Temperaturen mit mehr Sicherheit zu

¹⁾ L. Sohncke, Wied. Ann. 66. p. 111. 1898.

für die entsprechende Temperatur genommen, was auch dann consequent bei allen Ablesungen durchgeführt wurde.

Die angegebenen Zahlen lassen auf den ersten Blick erkennen, dass die Länge der Grade auf dem Thermometer, wie es auch sein muss nach § 3, nach unten hin abnehmen.

Mit den angeführten Zahlen konnte ich die wahre Scala folgendermaassen berechnen:

Setzt man, um auf einen Zusammenhang zwischen Temperatur und Flüssigkeitssäule zu kommen, den Punkt III von flüssiger Luft für die Rechnung gleich 0° und zählt von da nach oben die Grade positiv, so entspricht den obigen Angaben, wenn t die neu eingeführte Temperaturangabe, l_t die entsprechende Länge des Fadens ab Punkt III bedeutet:

Punkt	hat die Temperatur t	und die zugehörige Länge l_t
I	$185,38^{\circ}$	188,3 mm
II	$104,8^{\circ}$	100 „
III	0°	0 „

Nimmt man als Beziehung zwischen t und l_t :

$$\frac{t}{l_t} = \alpha + \beta t,$$

so wird

$$\alpha = 1,130\,593$$

$$\beta = -\,0,000\,788\,1$$

und es ist t gegeben durch

$$t = \frac{1,130\,593\,l_t}{1 + 0,000\,788\,1\,l_t}.$$

Nach dieser Formel sind die Angaben der Tabelle II berechnet worden.

Bei den Versuchen wurde die wahre Scala nie abgelesen, weil immer die ganze Thermometerscala mit der Teilung aus dem auf seine Temperatur zu messenden Raume herausragte, mithin eine andere Temperatur hatte, als der unter der Scala liegende Teil; es handelte sich also, kurz gesagt, um „die Correctur für den herausragenden Faden“.

Dass aber hier nicht eine einfache Correctur in Frage kommt, sondern vielmehr eine eigentliche, wichtigere *Reduction* der *abgelesenen* Scala auf die *wahre*, zeigt das Folgende.

Die Bestimmung der Einstellungspunkte auf der abgelesenen Scala (d. h. mit herausragendem Faden) für die drei angegebenen Fundamentaltemperaturen, wobei also die Eintauchstelle des Thermometers so gewählt war, wie es bei den Versuchen zutrifft (vgl. Fig. 2), wurde mit möglichster Sorgfalt und wiederholt vorgenommen, und hatte als Ergebnis:

Für die Temperatur t	gibt die abge- lesene Scala die Einstellung
I 0°	4,5
II — 80,58	84,5
III — 185,38	195

} vgl. Fig. 2

Vergleicht man diese Einstellungen der abgelesenen Scala mit denen der wahren Scala, so findet man selbstverständlich die Einstellungspunkte der abgelesenen Scala höher gelegen als die der wahren, und die beträchtlichen Differenzen der Flüssigkeitssäulen sind

für Punkt I: 4,4 mm
 „ „ II: 12,7 mm
 „ „ III: 2,2 mm.

Diese Differenzen könnten nun ohne weiteres die Grundlage der Correcturen für den herausragenden Faden bilden. Allein sie sind zu gross. Eine der bekannten Methoden für diese Art von Correctur hier anzuwenden ist aussichtslos.

Die aussergewöhnliche Zusammenziehung des Petroläthers, eine Eigenschaft, welche ihn als thermometrische Flüssigkeit auf den ersten Eindruck hin einwandfrei auszuzeichnen scheint, macht sich hier nachteilig bemerkbar. Alle Versuche, einen bekannten Weg hier einzuschlagen, scheitern überdies auch daran, dass es bei diesen tiefen Temperaturen unmöglich ist, die mittlere Temperatur des jeweiligen herausragenden Fadens mit einiger Sicherheit zu ermitteln.

Unter besonderen Umständen jedoch ist die Schwierigkeit dieser Reduction auf die wahre Scala verhältnismässig einfach

zu erledigen, dann nämlich, wenn die äusseren Verhältnisse (Zimmertemperatur, Eintauchstelle des Thermometers in den zu messenden Raum, Fernhalten strahlender Wärmequellen) immer constant, bez. dieselben sind. Unter solchen Umständen muss eine gleiche Einstellung des Thermometerfadens eine gleiche Temperatur in der Hülle angeben. Darauf habe ich von Anfang an geachtet und die Versuche immer bei möglichst genau derselben Zimmertemperatur — sie war um 13° herum — angestellt. Kleine Schwankungen konnten einen merklichen Einfluss nicht ausüben.

Folgende kurze Überlegung führt zur Reduction der abgelesenen Einstellungen auf die der wahren Scala. Kühlt sich ein Thermometer (dies gilt ganz allgemein) in einer Hülle ab, die ursprünglich mit dem Thermometer auf der Temperatur der Umgebung war, dann aber in eine Kältemischung gebracht wird, und ragt dabei die Thermometerscala aus der Hülle heraus, dann ist ausser der Anfangstemperatur noch eine Temperatur möglich, welche einer Correctur für den herausragenden Faden nicht bedarf, jene nämlich, welche eintritt, wenn das Thermometer sich abkühlt bis zur Eintauchstelle; denn dieser Punkt gehört offenbar der wahren Scala an.

Die Fig. 3 möge das für den vorliegenden Fall darthun. Die zwei Curven stellen das Verhalten der zwei Scalen dar; die oben verlaufende entspricht der abgelesenen Scala, die Flüssigkeitssäulen, durch die Ordinaten repräsentiert, sind bei ihr höher; die unten verlaufende Curve giebt den Gang der wahren Scala. Beide Curven schneiden sich zweimal; das eine Mal in P_1 , wo der ganze Apparat Zimmertemperatur hat ($+13^{\circ}$), das andere Mal kommen die zwei Curven zusammen da, wo die wahre und beobachtete Scala keinen Unterschied mehr aufweisen können, am Schliff des Thermometers. Nun geben eigentlich für die erste Annäherung die Differenzen der Ordinaten schon die anzuwendende Correctur an, um von den beobachteten Flüssigkeitshöhen zu den der in der Hülle herrschenden Temperatur entsprechenden Höhen der wahren Scala zu kommen.

Diese Differenzen — ich bezeichne sie mit y — lassen sich als Functionen der abgelesenen Höhen betrachten. Gehe ich nämlich von dem untersten, den zwei Curven gemeinsamen

Punkt P_2 aus, welcher also auf dem Thermometer selber der Eintauchstelle entspricht, und messe ich von diesem Punkt aus die Flüssigkeitssäulen der abgelesenen Scala — sie seien mit l bezeichnet —, dann kann ich diese l doch nur als Functionen der wahren, in der Hülle herrschenden Temperatur bezeichnen,

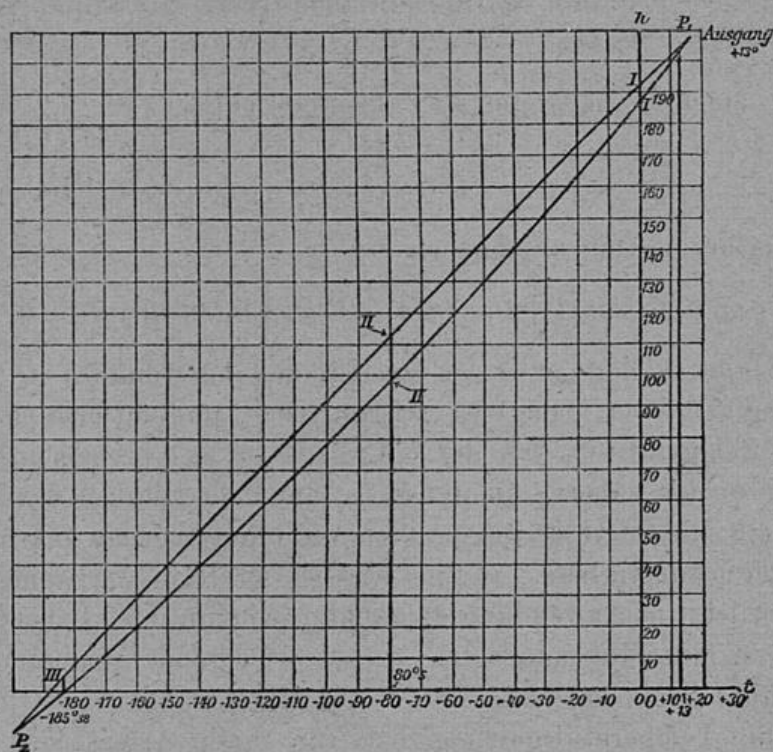


Fig. 3.

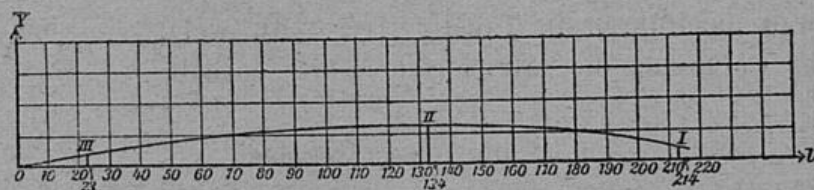


Fig. 4.

die äussere Temperatur geht ja, selber constant, mit in die Constanten dieser Function ein. Die Höhen der wahren Scala sind schon eingeführt als Functionen der Temperatur (vgl. p. 14), daraus folgt also zunächst, dass die Differenzen y selber Functionen der Temperaturen sind, und daraus endlich kann man schliessen, dass die y sich darstellen lassen als Functionen der l .

Gibt man die Abhängigkeit der y von den l in der Weise, dass

$$y = \alpha l + \beta l^2 + \gamma l^3$$

ist, so erhält man unter Berücksichtigung, dass die Eintauchstelle des Apparates (oder der Punkt P_2 , welcher den zwei Curven in Fig. 3 gemeinsam ist) 23 mm tiefer liegt als Punkt III der beobachteten Scala:

einem beobachteten $l = 23$	entspricht ein $y = 2,2$;
„ „ „ $l = 134$	„ „ $y = 12,7$;
„ „ „ $l = 214$	„ „ $y = 4,4$.

Daraus ergibt sich allgemein:

$$y = 0,080\,995\,l + 0,000\,747\,994\,l^2 - 0,000\,004\,8152\,l^3.$$

Fig. 4 gibt in der Curve den Verlauf des y (Ordinate) in seiner Abhängigkeit von dem l (Abscisse). Die Curve entfernt sich anfangs weniger rasch von der l -Axe, als sie sich bei hohen l derselben wieder nähert. In der Mitte ungefähr tritt das Maximum der y ein; die Curve ist gegen die l -Axe immer concav gekrümmt, wie sich erwarten liess. — Eine bessere Correctur war wenigstens für den jetzt in Anwendung gebrachten Apparat nicht zu finden; es ist damit zum mindesten eine befriedigende Reduction auf die wahre Scala erreicht.

Die Temperaturmessung hat für diese Arbeit die tiefgehendste Bedeutung, ich darf daher nicht unterlassen, die berechnete Scala nebst den zu Grunde liegenden Grössen des näheren anzuführen in Tabelle II (p. 19), welche in den einzelnen Columnen die rubricierten Werte enthält.

§ 5. Die Temperaturbäder.

Constante Temperaturbäder für tiefe Temperaturen sind leider nur spärlich vorhanden. In der Nähe von -80° haben Cailletet und Colardeau¹⁾ im Jahre 1888 mehrere Kältemischungen mit fester Kohlensäure hergestellt und benutzt. Von den (l. c.) erwähnten Mischungen wurde die gebräuchlichste genommen: Aether und Kohlensäureschnee. Ein einziges Mal

¹⁾ L. Cailletet und E. Colardeau, Compt. rend. **106**. p. 1631 u. ff. 1888.

Tabelle II.

Beobacht. Einstell- punkt am Thermo- meter	Die beobacht. Länge des Fadens ab Punkt III in mm	Die dazu be- rechnete Correctur (y)	Die wirkliche Länge der wahren Scala	Wahre Tempe- ratur in Celsius°	Wahre Temp. Punkt III (flüssige Luft) = 0 gesetzt, also + Cels.°
20	177,20	7,58	169,62	— 16,22	169,16
25	172,20	8,60	163,60	— 21,54	163,84
30	167,20	9,48	157,72	— 26,74	158,64
35	162,20	10,09	152,11	— 31,82	153,56
40	157,20	10,84	146,86	— 36,55	148,83
45	152,20	11,27	140,93	— 41,98	143,40
50	147,20	11,73	135,47	— 47,02	138,36
55	142,20	12,10	130,10	— 52,07	133,31
60	137,20	12,38	124,82	— 56,90	128,48
65	132,20	12,60	119,60	— 61,80	123,58
70	127,20	12,70	114,50	— 66,64	118,74
75	122,20	12,80	109,40	— 71,51	113,87
80	117,20	12,85	104,35	— 77,30	108,08
85	112,20	12,74	99,46	— 81,10	104,28
90	107,20	12,64	94,56	— 85,89	99,49
95	102,20	12,14	90,06	— 90,91	95,07
100	97,20	12,10	85,10	— 95,21	90,17
105	92,20	11,88	80,32	— 99,97	85,41
110	87,20	11,55	75,65	— 104,66	80,72
115	82,20	11,28	70,92	— 109,44	75,94
120	77,20	10,76	66,44	— 114,00	71,38
125	72,20	10,31	61,98	— 118,66	66,72
130	67,20	9,83	57,37	— 123,32	62,06
135	62,20	9,33	52,87	— 128,00	57,38
140	57,20	8,80	48,40	— 132,67	52,71
145	52,20	8,25	43,59	— 137,35	48,03
150	47,20	7,68	39,52	— 142,05	43,33
155	42,20	7,10	35,10	— 146,76	38,62
160	37,20	6,51	30,69	— 151,50	33,88
165	32,20	5,91	26,29	— 156,26	29,12
170	27,20	5,31	21,89	— 161,07	24,31
175	22,20	4,72	17,48	— 165,89	19,49

wurde auch eine solche Mischung aus Chloroform und fester Kohlensäure benutzt, als nämlich die Stichflamme über die Kältemischung gebracht werden musste. Leider erstarrt diese Kältemischung bei -77° (l. c. p. 1634) ungefähr, ein constantes Kältemaximum im flüssigen Zustand lässt die Mischung somit nicht zu, und damit ist ihr Wert als constantes Temperaturbad auch schon gegeben.

Sehr constante und sehr tiefe Temperaturbäder liefert die flüssige Luft. Ihre Verwendung in diesem Sinne bei den Abkühlungsversuchen, und der Gebrauch der oben erwähnten Kältemischung möge hier kurz geschildert werden.

1. Die Aetherkohlendäuremischung hat sich als ein sehr gut brauchbares, constantes Kältebad bewährt. Die Mischung wurde in einem dünnwandigen Glasgefäss hergestellt, welches in einem zweiten, viel weiteren Gefäss mit einer sehr dicken und dichten Schicht trockener Wolle verpackt war. Durch diese Umhüllung wurde der Einfluss der Wärmestrahlung aus der Atmosphäre verhindert, bezw. gemildert. Auch ohne diese Vorsichtsmassregel fand ich in den allerersten Untersuchungen eine merkwürdig lange Constanz dieser Kältemischung, und einmal beobachtete ich, dass sich die Temperatur der Kältemischung in einem gewöhnlichen Becherglas während einer halben Stunde nicht im mindesten änderte, und bei späteren Beobachtungen trat eine merkliche Aenderung der Temperatur oft erst nach 1 Stunde ein. Walther Hempel¹⁾ hat seine Erfahrungen und die Vorteile bei Arbeiten mit Kohlensäureäthermischung in einer eigenen Zusammenstellung mitgeteilt. Es darf vielleicht hier auf diese Mitteilung verwiesen werden, und nur noch die zwei wesentlichsten Fragen mögen behandelt werden: Wie erzielt man die beste Wirkung der Kältemischung? Wie erreicht man die tiefste Temperatur und verlässlichste Constanz, und wie verhält sich das Kältebad, wenn ein wärmerer Körper hineingebracht wird?

Die tiefste Temperatur, welche ich mit dieser Kältemischung erreicht habe, trat dann ein, wenn die gemischte Masse mit Kohlensäure ganz gesättigt, kurz ein förmlicher Teig war. Wenn

¹⁾ Walther Hempel, Ueber die Arbeiten bei niederen Temperaturen. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 31. (III.) p. 2993—2997. 1898.

ich diese äusserste Temperatur in der Kältemischung noch nicht erreicht hatte, habe ich solange Kohlensäure beigemischt, bis sie eintrat, auf diese Weise war der Nachteil bei den Versuchen, im Abkühlungsbad verschiedene Temperaturen zu haben, am einfachsten zu beseitigen. Diese unterste Temperatur der Kohlensäureäthermischung, mit dem Thermoelement unter stetigem Rühren des Gemisches gemessen, war $-80,58^{\circ}$. Brachte man einen Körper aus der Temperatur der Umgebung in das Kältebad, so begann die Kohlensäure zwar lebendiger zu kochen und zu perlen, aber eine Temperaturerhöhung konnte nicht beobachtet werden. Um dies eingehender zu prüfen, wurde z. B. einer Kugel aus dünnem Glas und mit einem Stiel, ganz ähnlich mit den Hüllen der Thermometer, von oben her durch den Stiel Wärme zugeführt, während sie in die Kältemischung tauchte. Eine Temperaturerhöhung wurde auch da nicht bemerkt.

2. Flüssige Luft lieferte das zweite, angewendete Kältebad. Dass sie sehr gut brauchbare, *constante* Temperaturbäder giebt, fanden frühere schon, wie Holborn und Wien¹⁾, Kohlrausch etc. Allerdings langsam mit der Zeit ändert sie ihre Temperatur (l. c. p. 217). Wie ich die flüssige Luft verwendete, war sie bezüglich ihrer Temperatur wohl constant während der Versuchsreihen, nicht aber, wie sich erwarten lässt, in den zeitlich verschiedenen Lieferungen, die ich erhielt; da hatte sie bald -188° , bald -185° oder -182° . Doch war die Temperatur mit einer einzigen Ausnahme (vgl. Tab. V) während aller Abkühlungsversuche mit dem Petrolätherapparat nahezu dieselbe, und zwar mit dem Thermoelement gemessen: $-185,38^{\circ}$ (entsprach der elektromotorischen Kraft 7220μ -Volt). In der bezeichneten Tabelle finden sich drei Versuche mit der Temperatur $-187,65^{\circ}$ im Abkühlungsbad. Wie schwer diese Temperaturdifferenz ins Gewicht fällt, zeigt ein Vergleich der Abkühlungszeiten (Tab. V). Kleine Abweichungen (bis zu 20μ Volt) durften vernachlässigt werden. Als Behälter für die flüssige Luft dienten die schon für das erste Kältebad benutzten, oben beschriebenen Glasgefässe. Um während der Versuche immer dieselbe Niveaufläche im Kältebad der flüssigen Luft zu haben, musste das

¹⁾ L. Holborn und M. Wien, Wied. Ann. **59**. p. 217. 1896; vgl. auch F. Wroblewski, Wied. Ann. **25**. p. 371. 1885 und **26**. p. 134. 1885; sowie Kohlrausch, Wied. Ann. **60**. p. 464. 1897.

nötige Quantum immer nachgegossen werden, wenn ein Abnehmen der flüssigen Luft durch Verdampfen wahrgenommen werden konnte, die Temperatur im Kältebade wurde während der Abkühlungsversuche immer gemessen, beides musste natürlich durch einen Gehülfen geschehen.

§ 6. Die Versuchsanordnung.

Das Petrolätherthermometer war mit seiner Hülle durch eine Glasfeder mit der Quecksilberluftpumpe in Verbindung. Die Pumpe, so eingerichtet, dass bei ihrem Gebrauch kein Hahn zu wenden war, trug ein Quecksilbermanometer, das Drucke bis zu 60 mm ablesen liess. Ein Dreiweghahn führte zu den Trockenröhren und Gasentwicklungsapparaten, von welchen jeder sein eigenes Trockenröhrensystem haben musste. Die Hülle des Thermometers konnte in die Kältemischung bzw. in die flüssige Luft eingetaucht werden, ohne den Apparat von der Pumpe abzunehmen. Bei den Versuchen war der Dreiweghahn abgesperrt durch Diagonalstellung. Sämtliche Hähne und Schiffe trugen Quecksilberdichtung, mit Ausnahme des Schiffs am Thermometer, welcher trotz der grossen Abkühlung immer luftdicht abschloss. Dies wurde dadurch bestätigt, dass nach den Versuchen bei der Geradestellung des Dreiweghahnes aus seiner Diagonalstellung am Manometer nicht die leiseste Druckänderung wahrgenommen wurde. In das Kältebad tauchte die eine Lötstelle eines Thermoelementes, dessen andere Lötstellen in ein Eisbad eingesenkt waren, welches durch einen kleinen Rührer mit Motor auf constanter Temperatur erhalten wurde. Die elektromotorische Kraft des Thermoelementes wurde abgelesen an dem erwähnten Spannungsmesser. Die Abkühlungszeiten wurden gemessen mit Hilfe eines Fuess'schen Chronographen, welcher, mit einer Normaluhr in Verbindung, Secunden schlug und noch Zehntel der Secunden ablesen liess. Die Zeitpunkte wurden durch einen Morsetaster fixiert.

An der Thermometerscala war ein Spiegel angebracht für möglichst genaue Ablesungen. Am oberen Ende des Thermometers war die gewöhnlich abschliessende Kappe aus undurchsichtigem Material weggelassen bzw. beim ersten Apparat abgenommen; dadurch konnte mit Sorgfalt darauf geachtet werden,

ob nicht ein Teil der thermometrischen Flüssigkeit sich in den oberen Raum der Capillare abdestilliere.¹⁾ Die Luftpumpe functionierte sehr gut, musste aber oft gereinigt werden, wegen der wechselnden Gasfüllungen. Auf reine, trockene Füllungen musste besondere Sorgfalt aufgewendet werden; bei diesen Füllungen mit den Gasen, welchen oft ein 5—6 maliges Trocknen des Apparates vorherging, erwiesen sich die Aetherdämpfe als grösster Feind. Verschiedene Abkühlungszeiten, welche namentlich bei Wasserstofffüllungen eintraten, die aus einem Kipp'schen Apparat mit chemisch reinem Zink und gut getrocknet hergestellt wurden, konnte man nur so erklären, dass sie wegen der sich beimengenden Aetherdämpfe eine bedeutende Vergrösserung erfahren haben mussten. Aus diesem Grunde waren mehrere Versuche, namentlich anfangs, unbrauchbar. Wenn es nicht unbedingt erforderlich ist, ist es nicht ratsam, grössere Röhren und Gefässe, welche hernach auf ein hohes Vacuum gebracht werden sollen, unter Anwendung von Aether zu trocknen. Aetherdämpfe treten lange und hartnäckig auf und verzögern zum mindesten die Arbeit sehr viel.

§ 7. Die Berechnung der Wärmeleitungsconstanten k , der Abkühlungsgeschwindigkeit v und des Temperaturcoefficienten γ im allgemeinen.

1. Bezeichnet k_t die Wärmeleitungsfähigkeit eines Gases für eine zu bestimmende Mitteltemperatur t , dann v_t die Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers in der Hülle, C_t den Wasserwert des Thermometers bei dieser Temperatur t , σ die Strahlungsconstante und g_1 wie g_2 Correctionsglieder, so dienen zur Berechnung von k die zwei Gleichungen:

$$C_t \cdot v_1 = k_t \frac{4\pi R_1 r}{R_1 - r} + \sigma \cdot 4\pi r^2 + g_1$$

und

$$C_t \cdot v_2 = k_t \frac{4\pi R_2 r}{R_2 - r} + \sigma \cdot 4\pi r^2 + g_2.$$

Dabei bedeutet v_1 die Abkühlungsgeschwindigkeit für die Hülle mit dem (kleineren) Radius R_1 , v_2 die nämliche Grösse

¹⁾ Vgl. auch W. Donle, Zeitschr. f. Instrumentenk. 13. p. 238 ff. 1893.

für die Hülle vom (grösseren) Radius R_2 ; von den Gliedern rechts in den zwei Gleichungen beziehen sich je die ersten auf den durch „Leitung“ übertragenen Wärmeteil und zeigen die Abhängigkeit dieses Anteiles vom Radius der Hülle, die zweiten Glieder, ihrem Werte nach gleich, geben den Anteil der Strahlung und lassen diese, wie es der Fall ist, als unabhängig erkennen von der Hülle, die Correctionsgrössen g_1 und g_2 endlich beziehen sich auf den Stiel des Thermometers innerhalb der Hülle. Von ihnen, wie überhaupt von der Einwirkung des Stieles soll später noch die Rede sein; für jetzt sei nur bemerkt, bei der Bestimmung des k aus den zwei Gleichungen heben sich die zwei Correctionsgrössen zum guten Teil auf. Setzt man nun in erster Annäherung $g_1 - g_2 = 0$, dann erhält man durch Subtraction der zwei Gleichungen für die Wärmeleitungsconstante:

$$(1) \quad k_t = \frac{C_t (R_1 - r) (R_2 - r) (v_1 - v_2)}{4 \pi r^2 (R_2 - R_1)}$$

2. Nach dieser Formel hängt die Berechnung des k ganz von der Bestimmung der v ab. Kundt und Warburg und Graetz (l. c.) finden ihre Versuche unter der Annahme, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit die Form hat:

$$v = v_0 + v_1 t$$

ganz gut dargestellt.

Diese Annahme findet in der Differentialgleichung

$$- dt = \alpha t (1 + \beta t) d\vartheta \quad (\vartheta \text{ Zeit, } t \text{ Temperatur})$$

oder im Integral derselben:

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

die Grösse α als die Abkühlungsgeschwindigkeit für die Temperatur des Bades. Es liessen sich die β aus den Versuchsreihen nach einem bekannten Verfahren verhältnismässig einfach durch Interpolation bestimmen, aber in einem grösseren Temperaturintervall kann diese Grösse β alle möglichen Werte annehmen, und die Unsicherheit in der Bestimmung empfiehlt diesen Weg nicht. Winkelmann¹⁾ schlug von Anfang an

1) A. Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 514–517. 1876.

einen andern Weg für die Berechnung von v_t ein; er bestimmte die v nach dem Newton'schen Abkühlungsgesetz durch

$$v = \log \left\{ \frac{t_0 - \vartheta}{t_1 - \vartheta} \right\} \frac{1}{\log e} \frac{1}{T_1},$$

wo hier ϑ die Temperatur der Hülle oder des Bades, T_1 die Zeit und t_0 die Temperatur des Thermometers ist zur Zeit 0.

Oder wenn ich die obige Bezeichnungsweise auch da einführe und die Temperatur von der Temperatur des Bades an, diese gleich Null gesetzt, rechne:

$$v = \log \left(\frac{t_0}{t_1} \right) \frac{1}{\log e} \cdot \frac{1}{\vartheta_1} \quad (\vartheta \text{ die Zeit}).$$

Aus der Beobachtungsreihe der t und ϑ berechnete Winkelmann damals den Mittelwert der v und bestimmte hernach nach einem (l. c.) angegebenen Verfahren, auf welche Mitteltemperatur dieser Wert sich beziehe. Auf diese Weise war die Frage nach der Abhängigkeit der Grösse v von der Temperatur sehr einfach gelöst. Es gehörte also zum Werte

$$v_t = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_n}{n}$$

die Temperatur

$$t = \frac{n \cdot t_0 + t_1 + t_2 + \dots + t_n}{4n}.$$

Diese Methode hat dann Winkelmann ¹⁾ im Jahre 1880 verbessert, in dieser verbesserten Methode giebt er in der Berechnung der mittleren Abkühlungsgeschwindigkeit den einzelnen Werten $v_1, v_2, v_3 \dots$ die Gewichte der dazugehörigen Abkühlungszeiten $t_1, t_2, t_3 \dots$ deshalb, weil bei dem bloss einfach arithmetischen Mittel die bei der Beobachtung der kleineren Abkühlungszeiten auftretenden Beobachtungsfehler um vieles schwerer ins Gewicht fallen, als die bei der Messung grösserer Abkühlungszeiten begangenen. Es wäre also nach der verbesserten Winkelmann'schen Berechnungsweise, wenn ϑ die Zeit, t die Temperatur bedeutet:

$$v_t = \frac{v_1 \vartheta_1 + v_2 \vartheta_2 + v_3 \vartheta_3 + \dots + v_n \vartheta_n}{\vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3 + \dots + \vartheta_n},$$

¹⁾ A. Winkelmann, Wied. Ann. 11. p. 480 u. 481. 1880.

und analog die entsprechende Temperatur:

$$t = \frac{t_0}{4} + \frac{t_1 \vartheta_1 + t_2 \vartheta_2 + t_3 \vartheta_3 + \dots + t_n \vartheta_n}{4(\vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3 + \dots + \vartheta_n)}.$$

Zur Berechnung dieses v_i ist es durchaus nicht notwendig, erst die $v_1, v_2, v_3 \dots$ einzeln zu bestimmen und sie dann mit den zugehörigen Abkühlungszeiten zu multiplicieren, denn da

$$v_n \vartheta_n = \frac{1}{\log e} \left\{ \log t_0 - \log t_n \right\},$$

so ist einfach

$$(II) \quad \left\{ \begin{array}{l} v_i = \frac{n \cdot \log t_0 - \sum (\log t_\nu)}{\log e \cdot \sum (\vartheta_\nu)} \\ t = \frac{t_0}{4} + \frac{\sum (t_\nu \cdot \vartheta_\nu)}{4 \sum (\vartheta_\nu)} \end{array} \right. \text{ und}$$

3. Die Berechnung des Temperaturcoefficienten γ wird möglich, wenn k für zwei Temperaturen t bez. T bestimmt ist; diese directe Berechnung des γ hat Graetz angewendet (l. c.). Ist k_T und k_t für weiter auseinander liegende Werte T und t möglichst genau bestimmt, so lässt sich γ einwandfrei berechnen aus:

$$(III) \quad \frac{k_T}{k_t} = \frac{k_0(1 + \gamma \cdot T)}{k_0(1 + \gamma \cdot t)} = \frac{C_T(V_1 - V_2)}{C_t(v_1 - v_2)} \dots$$

Dabei sind C_T, V_1 und V_2 die auf T sich beziehenden, schon definierten Grössen, C_t, v_1 und v_2 gehören zu t . Man sieht, dass die Dimensionen der Apparate bei der Berechnung der γ in Wegfall kommen, γ aber abhängig ist vom Quotienten der Wasserwerte bei den verschiedenen Temperaturen. Dieser Quotient C_T/C_t geht über in das Verhältnis der specifischen Wärmen der thermometrischen Flüssigkeit bei den Temperaturen T bez. t , wenn man von der Aenderung der Masse bez. Dichte dieser Flüssigkeit innerhalb dieses Temperaturintervalls absehen kann, wie es bei Quecksilberthermometern geschehen kann.

§ 8. Die Berechnung aus den Versuchen.

Die v wollte ich ursprünglich nach dem Vorbilde von Kundt und Warburg sowie von Graetz berechnen, musste

Aus diesem Grunde nahm ich die verbesserte Winkelmann'sche Methode [§ 7, 2. und Gleichungen (II)]. Für die Berechnungen wurde die Temperatur immer vom Kältebad, diese gleich Null gesetzt, an gezählt. Die einzelnen Werte $v_1, v_2, v_3 \dots$ habe ich, obwohl für den Mittelwert v , nicht gefordert, dennoch ausgerechnet und in den Tabellen angeführt, weil man an ihnen die Aenderung mit der Temperatur verfolgen kann. Es zeigen diese Werte $v \log e$ ein langsames, stetiges Abnehmen mit ganz wenigen Ausnahmen, welchen die Bedeutung von Beobachtungsfehlern zukommt. Die mittlere Temperatur t , auf welche das v , sich bezieht [§ 7, (II)], ist auch bei den einzelnen Tabellen bemerkt; sie ergab sich für die drei untersuchten Gase in demselben Intervall, wie principiell sich erwarten lässt, als dieselbe Grösse.

Ist $0, \vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3 \dots \vartheta_n$ die Reihe der notierten Abkühlungszeiten, dann $t_0, t_1, t_2, t_3 \dots t_n$ die Reihe der abgelesenen Temperaturen, so gilt: es kühlt sich das Thermometer ab

$$\begin{aligned} & \text{um } (t_0 - t_1)^0 \text{ in } \mathcal{T}_1 \text{ sec,} \\ & ,, (t_1 - t_2)^0 ,, (\mathcal{T}_2 - \mathcal{T}_1) \text{ sec,} \\ & ,, (t_2 - t_3)^0 ,, (\mathcal{T}_3 - \mathcal{T}_2) \text{ sec,} \\ & . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \\ & \text{um } (t_{n-1} - t_n)^0 \text{ in } (\mathcal{T}_n - \mathcal{T}_{n-1}) \text{ sec.} \end{aligned}$$

Die Differenzen $\vartheta_1, (\vartheta_2 - \vartheta_1), (\vartheta_3 - \vartheta_2), \dots, (\vartheta_n - \vartheta_{n-1})$ wurden für die einzelnen Versuche berechnet, aus den Werten dieser Differenzen wurde das arithmetische Mittel genommen, d. h. also das Mittel aus allen ϑ_1 sowie das Mittel aus allen $(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ etc. und aus diesen Mittelwerten wurden mittlere $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3 \dots \vartheta_n$ berechnet.¹⁾ Auf diese Art werden die Beobachtungsfehler möglichst verteilt und insbesondere verteilt auf das Intervall, wo sie entstanden, und sie übertragen sich nicht so sehr auf die folgenden Intervalle. Versuche mit Drucken, bei denen auch die Strömungen noch Einfluss haben, werden in den Tabellen dennoch angeführt, um auch in die Wirkung der Strömungen bei tiefen Temperaturen einen Einblick zu gewinnen.

Noch sind die Wasserwerte C_t und C_T anzugeben, welche sich auf die Mitteltemperaturen beziehen.

Es ist:

$$t = -59^{\circ},$$

$$T = -149,5^{\circ}$$

Dazu gehören:

$$C_t = 0,1435,$$

$$C_T = 0,1528.$$

Bei der Berechnung dieser Wasserwerte des Petrolätherthermometers (bez. seines Gefäßes) wurde nicht nur auf die Aenderung der specifischen Wärme des Petroläthers und des Glases mit der Temperatur Rücksicht genommen, sondern auch auf die Abhängigkeit der Dichte des Petroläthers von der Temperatur, welche hier nicht vernachlässigt werden kann. Es liegen dabei die Resultate von § 3 dieser Arbeit zu Grunde.

I. Bestimmung der Leitungsfähigkeit k für atmosphärische Luft und des Temperaturcoefficienten γ .

Die atmosphärische Luft wurde in der üblichen Weise gewaschen und gehörig getrocknet in den Apparat geleitet. In den folgenden vier Tabellen (III—VI) finden sich die Abkühlungs-

¹⁾ Zum Unterschied von dem gewöhnlichen Mittel sind die Columnen, welche die so berechneten Mittel enthalten, oben mit einem Stern * bezeichnet.

zeiten für dieses Gas in den zwei verschiedenen Hüllen und Bädern. Unter der Rubrik Bemerkungen finden sich die letzten Grundlagen der Berechnung, nämlich die constanten Zähler $n \cdot \log t_0 - \Sigma (\log t_\nu)$ der Gleichung (II), § 7, für die Abkühlungsgeschwindigkeit v , die Summe der Abkühlungszeiten $\Sigma (t_\nu)$; dann die v_t und v_T selber mit Angabe der berechneten t und T ; bei den v_t und v_T habe ich die Indices t und T weggelassen und sie nur mit v_1 und v_2 bezeichnet, wo die Indices auf die Hüllen sich beziehen. Es ergibt sich also

1. für k_{-59} : $(v_1 - v_2) \log e = 0,000146$; und daraus nach Gleichung (I), § 7, k_{-59} selber zu

$$k_{-59} = 0,000\,036\,78 \frac{\text{g}}{\text{cm sec}},$$

2. für $k_{-149,5}$: $(v_1 - v_2) \log e = 0,0000800$; und $k_{-149,5}$ selber wird

$$k_{-149,5} = 0,000\,021\,46 \frac{\text{g}}{\text{cm sec}},$$

3. aus diesen zwei Werten:

$$k_0 = 0,000\,046\,77 \frac{\text{g}}{\text{cm sec}}$$

und

$$\gamma = 0,00362,$$

ein Zahlenwert, wie ihn die Maxwell'sche Theorie verlangt.

II. Bestimmung der Leitungsfähigkeit k für Wasserstoff und Temperaturcoefficienten γ .

Das Gas wurde gewonnen aus chemisch reinem Zink und verdünnter Salzsäure, in concentrirter Kalilauge gewaschen, dann mit concentrirter Schwefelsäure (in einem Turm und in Trockentröhen mit Glasperlen), sowie mit Phosphorsäureanhydrid sorgfältig getrocknet. Die Beobachtungen mit dem ersten Kältebad gingen sehr gut von statten (vgl. Tab. VII und VIII). In flüssiger Luft jedoch machte sich folgende Störung bemerkbar. Wegen der raschen Abkühlung des Thermometers infolge der relativ grossen Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserstoffs trat bei mehreren Versuchen ein „Reissen“ des Thermometerfadens ein;

1. Abkühlung im Kältebad ($-80,55^\circ$).

Tabelle III.

a) Kleine Hülle.

Temperatur t	1 Atmosph. Druck ϑ	2 $p = 40$ mm ϑ	3 $p = 20$ mm ϑ	4 $p = 10$ mm ϑ	5 $p = 10$ mm ϑ	6 $p = 5$ mm ϑ	7 Mittel *	8 Mittel aus 3, 4, 5	$v \log e$ nach 8	Bemerkungen
$-16,22^\circ$	0	0	0	0	0	0	0	0	—	
$-21,54$	13	21,4	21,9	23,6	23,6	23,1	23	23,4	0,001601	
$-23,74$	27	45,4	45,8	49,2	48,8	43,6	48	48,8	1588	
$-31,82$	42	73,3	73	77,4	77,2	78,1	76,9	77,5	1556	Aus 7:
$-36,55$	60	102,8	103,8	107,5	108,6	109,5	106,6	108,4	1536	$n \cdot \log t_0 - \Sigma (\log t_v)$
$-41,98$	82	137,5	138,7	143,3	145	145,2	142,3	144,5	1531	$= 3,74507$
$-47,02$	107	176,6	178,9	184	185,2	186,3	182,7	185	1528	$\Sigma (\vartheta_v) = 2539,3$
$-52,07$	138	222,4	225,7	232,1	233	237,2	230,3	233	1518	$v_1 \log e = 0,001475$
$-56,90$	172	272,3	233,1	292,6	291	295,5	288,9	292	1493	$t = (-58,95^\circ) = -59^\circ$
$-61,80$	213	351,4	356,4	365,2	365,6	375	362,4	366	1462	
$-66,64$	268	407,2	455,4	466,7	467,4	477,8	463,3	468,8	1422	
$-71,51$	360	542,2	609,6	619,1	615,9	643,5	614,9	617,5	1378	

Tabelle IV.

b) Grosse Hülle.

Temperatur t	1 $p=50$ mm φ	2 $p=40$ mm φ	3 $p=20$ mm φ	4 $p=10$ mm φ	5 $p=5$ mm φ	6 Mittel *	7 Mittel aus 2, 3, 4, 5,	$v \log e$	Bemerkungen
—16,22°	0	0	0	0	0	0	0	—	Aus 6: $\Sigma(\varphi) = 2817,3$ $v, \log e = 0,001329$ t wie Tab. III.
—21,54	23,1	25,5	25,15	26,1	26	25,6	25,8	0,001452	
—26,74	48	52,5	53,8	54,2	53,8	53,4	53,7	1443	
—31,82	76,8	83	85	85,7	85,1	84,5	84,9	1418	
—36,55	108,7	117	118,7	118,5	120	119,1	119,2	1402	Aus 6: $\Sigma(\varphi) = 2817,3$ $v, \log e = 0,001329$ t wie Tab. III.
—41,98	145,5	157,5	159,6	158,5	161	159,6	159,1	1391	
—47,02	188,3	203,3	205,7	204,8	207,9	205,9	205,9	1373	
—52,07	239,6	256,6	258,3	256,8	262	259,6	259	1362	
—56,90	300,8	322,7	324,2	321,6	327	324,7	323,8	1337	
—61,80	380,8	406,7	405	403	409	406,2	405,6	1316	
—66,64	487,5	514	510,1	509,8	514,8	512,1	511	1297	
—71,51	645	669	665	661	670	666,6	664,9	1276	

2. Abkühlung in flüssiger Luft ($-185,38^\circ$).

Tabelle V.

a) Kleine Hülle.

Temp. t	1 $p=40$ mm g	2 $p=20$ mm g	3 $p=15$ mm g	4 Mittel *	5 Mittel aus 1, 2, 3	$v \log e$ aus 4	Bemerkungen	6 $p=50$ mm g	7 $p=50$ mm g	8 $p=40$ mm g	Bemerkung
- 85,89°	0	0	0	0	0	—		0	0	0	
- 90,31	21,85	21,45	22	21,65	21,7	0,000 9119		20,75	20,45	21,15	
- 95,21	45,3	44,35	45,6	44,95	44,8	9511		42,5	41,85	42,85	
- 99,97	70,15	69,3	71	69,85	70,15	9491		65,7	65,2	66,05	
- 104,66	95,15	96,25	97,8	96,25	96,4	9437		90	89	92,05	
- 109,44	125,15	127,25	126	125,85	126,1	9324	Nach 7: $n \cdot \log t_0 - \sum (\log t_p)$ $= 4,07697$ $\sum (p_p) = 4715,9$	116,6	116	120,15	In 6, 7 u. 8 sind die Abkühlungs- zeiten für flüssige Luft von $-187,65^\circ$
- 114,00	157,25	159,2	158	157,9	158,1	9132		145	145	151,5	
- 118,66	190,05	191,1	190,2	191,5	190,4	9063		176,75	178	182,25	
- 123,32	226,25	226,6	227,9	228	226,9	8992		213	215	217	
- 128,00	266,25	266,8	267,9	268,2	266,9	8912		252,65	254,5	253,35	
- 132,67	309,65	308,9	310,8	311,8	309,7	8849	$v_1 \log e$ $= 0,000 8645$	294	296,5	295	
- 137,35	359,05	—	359,6	362,3	359,3	8731	$T = -149,43^\circ$	343,05	345,3	—	
- 142,05	417,05	—	416,7	418,5	416,85	8626		401,8	399,1	—	
- 146,76	483,15	—	482,4	484,25	482,7	8488		468,1	459,2	—	
- 151,50	558,05	—	559,2	558,1	558,6	8383		538,9	529	—	
- 156,26	643,65	—	643	642,8	643,3	8299		618	609	—	
- 161,07	747,05	—	738,8	741,9	742,9	8250		712,6	703	—	

Tabelle VI.
b) Grosse Hülle.

Temp. t	1 $p = 50$ mm φ	2 $p = 40$ mm φ	3 $p = 30$ mm φ	4 $p = 20$ mm φ	5 $p = 10$ mm φ	6 $p = 5$ mm φ	7 Mittel *	$v \cdot \log e$ aus 7	Bemerkungen
- 85,89°	0	0	0	0	0	0	0	—	
- 90,31	20,25	23,1	23,4	25,1	23,5	23,1	24,4	0,000 8092	
- 95,21	41,65	46,8	48,85	51,3	48,9	58,8	49,6	8658	
- 99,97	66,05	72,7	75,6	79	76,3	91,7	76,1	8711	
- 104,66	88,25	100	103,75	107,8	105,1	126,2	104,45	8696	
- 109,44	114,35	129,4	134,1	140,55	137	164,7	135,95	8631	
- 114,00	142,55	162,9	167,8	172,85	172	205,7	169,35	8517	$\Sigma (\varphi_v) = 5196,5$
- 118,66	172,45	197,1	205,85	209,85	209,1	250,8	205,95	8427	
- 123,32	205,75	237,1	248,8	250,2	249,4	298,6	246,8	8307	$v_2 \log e = 0,000 7845$
- 128,00	242,15	280,7	294,1	295,65	293	351,7	292,3	8177	$T = - 149,46^\circ$
- 132,67	282,85	330,5	343,6	344,7	341,8	411,6	341,9	8069	
- 137,65	327,85	385,8	398,5	398,15	398,5	476,9	397,1	7966	
- 142,05	377,7	451,2	460,8	457,8	461,9	554	459,9	7849	
- 146,76	434,95	523,7	529,95	523,7	535,7	641	530,7	7745	
- 151,50	487	605,9	605,9	601,1	605,1	733	611,9	7646	
- 156,26	565,7	706,7	703,95	696	700,5	851,7	709,5	7523	
- 161,07	640,65	841,8	831,4	810	831,8	1004,2	840,6	7335	

die oberen Schichten des Petroläthers konnten den unteren, rasch sich zusammenziehenden Schichten im Stiel der Hülle nicht mehr folgen, es bildeten sich in dem untersten Teile der Capillare leere Blasen, welche bei der Erwärmung des Thermometers wieder zusammengingen. Die Cohäsion des Petroläthers konnte die Adhäsionskräfte am Glas nicht mehr überwinden. Dieses „Reissen“ des Fadens trat ungefähr bei der Temperatur -150° und merkwürdigerweise bei der grösseren Hülle lieber ein als bei der kleineren, jedoch nicht bei allen Versuchen, sodass hier die Methode nicht versagte. Die unbrauchbaren Versuche wurden eliminiert, die Tabellen IX und X enthalten die verwendbaren.

Um zu zeigen, wie sich bei den Abkühlungsversuchen diese Störung geltend macht, habe ich in Tab. X, Columne 4, einen solchen Versuch vollständig angeführt. Bis zur Temperatur -137° (mit einem Strich bezeichnet) geht die Abkühlung sehr regelmässig vor sich, sodass sie die Werte Columne 3 bestätigt; von da ab scheint die Bildung der leeren Blasen zu beginnen, welche dann allmählich eine solche Verzögerung der Abkühlungszeiten herbeiführt, dass die schliessliche Differenz bis zu 35 Sec. (= 16 Proc.) anwächst.

Unter der Rubrik „Bemerkungen“ finden sich in den folgenden Tabellen wieder die letzten Angaben, wie in den vorausgegangenen Tabellen, die Constanten ($n \log t_0 - \sum (\log t_v)$) sind nicht wiederholt, wie auch in den später folgenden Tabellen. Auf Grund dieser Zahlen ergibt sich also für Wasserstoff:

1. für $k_{-59.5}$: $(v_1 - v_2) \log e = 0,000950$; und daraus

$$k_{-59} = 0,0002393 \frac{\text{g}}{\text{cm sec}};$$

2. für k_{-150} : $(v_1 - v_2) \log e = 0,000438$ und daraus

$$k_{-150} = 0,0001175 \frac{\text{g}}{\text{cm sec}},$$

Tem-
peratur
 t

- 16,22°
- 21,54
- 26,74
- 31,82
- 36,55
- 41,98
- 47,02
- 52,07
- 56,90
- 61,80
- 66,64
- 71,51

3. aus diesen zwei Werten:

$$k_0 = 0,000\,3186 \frac{\text{g}}{\text{cm sec}}$$

und der Temperaturcoefficient $\gamma = 0,00422$; ein Wert, der grösser ist als der von der Maxwell'schen Theorie geforderte und sich durch die geschilderten Störungen bei den Versuchen mit diesem Gase erklären lässt.

1. Abkühlung im Kältebad ($-80,58^\circ$).

Tabelle VII.

a) Kleine Hülle

Temperatur t	1 Atmosph. Druck ϑ	2 $p = 50$ mm ϑ	3 $p = 30$ mm ϑ	4 $p = 10$ mm ϑ	5 Mittel *	6 Mittel aus 2, 3, 4	$v \log e$	Bemerkungen
$-16,22^\circ$	0	0	0	0	0	0	—	
$-21,54$	4,7	5,2	5,2	5,05	5,1	5,15	0,007347	
$-26,74$	9,7	10,5	11,1	10,7	10,7	10,8	7244	
$-31,82$	15,6	16,6	17	16,85	16,7	16,8	7222	
$-36,55$	22,5	23,75	23,9	24,1	23,5	23,9	7090	
$-41,98$	29,85	31,85	32,25	32,2	31,6	32,1	7025	Nach 5
$-47,02$	38,4	40,8	40,95	41,7	40,9	41,15	6914	$\Sigma(\vartheta_p) = 559,5$
$-52,07$	49	51,25	51,9	51,9	51,5	51,7	6866	$v_1 \log e = 0,006\,693$
$-56,90$	61,6	63,75	64,65	65,15	63,7	64,5	6817	$t = -59,5^\circ$
$-61,80$	77,6	80,35	81,5	82	80,3	81,3	6661	
$-66,64$	98,8	101,4	102,8	104	101,5	102,7	6545	
$-71,51$	130,8	134,2	135,8	137	134	135,7	6354	

Tabelle VIII.

b) Grosse Hülle.

Temperatur t	1 $p=50$ mm ϑ	2 $p=30$ mm ϑ	3 $p=10$ mm ϑ	4 Mittel *	5 Mittel aus 1, 2, 3	$v \log e$	Bemerkungen
-16,22°	0	0	0	0	0	—	
-21,54	5,9	6,1	6,1	6	6,05	0,006245	
-26,74	12,6	12,5	12,45	12,5	12,5	6201	
-31,82	19,9	19,9	20	19,9	19,9	6058	Nach 4
-36,55	28	26,95	28,25	27,6	27,55	6034	$\Sigma (\vartheta_v) = 652,1$
-41,98	37,2	37,15	37,25	37,2	37,2	5960	
-47,02	48,4	47,65	47,8	47,8	47,95	5918	$v_2 \log e = 0,00574$
-52,07	59,8	59,4	60	60,6	59,75	5835	$t = -59,5^\circ$
-56,90	74,5	74,1	74,85	75,3	74,5	5634	
-61,80	92,2	93	93,1	93,8	93	5703	
-66,64	117	117,1	117,15	117,9	117,1	5635	
-71,51	152,8	152,1	153,1	153,5	152,7	5544	

2. Abkühlung in flüssiger Luft ($-185,38^\circ$).

Tabelle IX.

a) Kleine Hülle.

Temperatur t	1 $p=50$ mm ϑ	2 $p=30$ mm ϑ	3 $p=10$ mm ϑ	4 Mittel aus 2, 3	$v \log e$	Bemerkungen
-85,89°	0	0	0	0	—	
-90,31	5,15	5,1	5,1	5,1	0,003871	
-95,21	10,6	10,55	10,9	10,7	3817	
-99,97	16,3	16,7	16,9	16,8	3922	
-104,66	22,3	22,8	23,2	23	3915	
-109,44	28,8	29,6	30,1	29,8	3898	
-114,00	35,9	37	38	37,5	3796	Nach 4
-118,66	43,5	45,1	45,9	45,5	3781	$\Sigma (\vartheta_v) = 1148,8$
-123,32	51,7	53,9	54,6	54,2	3755	
-128,00	60,8	64,2	64,4	64,4	3700	$v_1 \log e = 0,003549$
-132,67	70,3	75,1	75,1	75,1	3669	$T = -149,73^\circ$
-137,35	81,4	87,95	87,6	87,6	3627	
-142,05	93,5	101,7	101,2	101,2	3567	
-146,76	—	117,1	117	117	3512	
-151,50	—	—	135	135	3466	
-156,26	—	—	157,9	157,9	3378	
-161,07	—	—	186	186	3290	

Tabelle X.

b) Grosse Hülle.

Temperatur t	1 $p=50$ mm $\varnothing$	2 $p=10$ mm $\varnothing$	3 $p=10$ mm $\varnothing$	4 Mittel aus 2, 3	$v \log e$	Bemerkungen
— 85,89°	0	0	0	0	—	
— 90,31	5,8	6	5,85	5,9	0,003291	
— 95,21	12,1	12,2	12,15	12,2	3504	
— 99,97	18,5	19,2	19,1	19,15	3453	
— 104,66	25,5	26,3	26,2	26,25	3455	
— 109,44	33,2	34	34	34	3451	
— 114,00	42,4	43	42,7	42,85	3354	Nach 2
— 118,66	50,6	52,2	51,9	52,05	3325	$\Sigma(\vartheta_p) = 1310,1$
— 123,32	60,5	62,6	62,1	62,35	3243	
— 128,00	71,2	73,3	73,85	73,6	3260	$v_2 \log e = 0,003111$
— 132,67	82,9	86,1	86,75	86,4	3205	$T = -150,2^\circ$
— 137,35	96,3	100	102	101	3163	
— 142,65	112,2	116	119,7	—	3112	
— 146,76	129,5	134,1	140,8	—	3065	
— 151,50	149,3	155,5	165,8	—	3009	
— 156,26	173,5	180	201	—	2964	
— 161,07	203,5	209,6	244,9	—	2920	

III. Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit k für Kohlensäure und des Temperaturcoefficienten γ .

Das Gas wurde aus Marmor und verdünnter Salzsäure entwickelt, in einer gesättigten Lösung von doppeltkohlensaurem Natron gereinigt, durch und über concentrirte Schwefelsäure, durch Chlorcalcium und über Phosphorsäureanhydrid in den Apparat geführt. Versuche mit Kohlensäure wurden nur mit der Kältemischung aus Aether und fester Kohlensäure angestellt. Tab. XI und XII enthalten die Angaben. Die Abkühlungszeiten mussten hier entsprechend der geringen Wärmeleitungsfähigkeit der Kohlensäure viel grösser ausfallen, als bei den vorausgegangenen Versuchen.

Die Abkühlung erfolgte so langsam, dass bei der Bestimmung des Zeitmomentes für die abzulesende Einstellung namentlich bei den tieferen Temperaturen oft zwei Zeitpunkte bestimmt

Tabelle XI.
Abkühlung im Kältebad ($-80,58^\circ$).
a) Kleine Hülle.

Temperatur t	1 p =Atmosph. Druck ϑ	2 p =50 mm ϑ	3 p =50 mm ϑ	4 p =30 mm ϑ	5 Mittel	$v \log e$	Bemerkungen
$-16,22^\circ$	0	0	0	0	0	—	
$-21,54$	17,4	31,3	31	31,2	31,2	0,001201	
$-26,74$	37,3	65,2	65,9	65,7	65,6	1182	
$-31,82$	59,2	104,3	104,7	104,7	104,6	1152	
$-36,55$	83,4	147,5	148	148,4	148,2	1112	$\Sigma(\vartheta_\nu) = 3577,6$
$-41,98$	113	197,8	199	198,9	198,6	1119	$v_1 \log e = 0,00104$
$-47,02$	147	257,7	258,5	257,1	257,8	1097	$t = -59^\circ$
$-52,07$	188,2	327,1	326,5	324,7	326,1	1084	
$-56,90$	238,9	413,5	409,6	407,6	410,2	1058	
$-61,80$	306,9	519,4	513,5	511,6	514,8	1039	
$-66,64$	401,2	659,4	652,4	652,9	654,9	1014	
$-71,51$	547,7	875,4	857	864,5	865,6	0983	

Tabelle XII.
b) Grosse Hülle.

Temperatur t	1 Atmosph. Druck ϑ	2 p =30 mm ϑ	3 p =10 mm ϑ	4 Mittel	$v \log e$	Bemerkungen
$-16,22^\circ$	0	0	0	0	—	
$-21,54$	17	32,5	36,4	34,4	0,001088	
$-26,74$	36,2	69,4	75,4	72,4	1070	
$-31,82$	57,2	111,5	120,4	115,4	1044	
$-36,55$	81,8	159,4	169,4	164,4	1014	$\Sigma(\vartheta_\nu) = 3978,6$
$-41,98$	110,9	215,7	228,2	221,8	1001	$v_2 \log e = 0,000941$
$-47,02$	144,8	279,5	294,9	287,2	0985	$t = -59^\circ$
$-52,07$	186,1	356	377,2	366,6	0964	
$-56,90$	238,7	453,9	471,4	462,6	0939	
$-61,80$	307	579,9	593,4	586,6	0912	
$-66,64$	404,2	733,9	749,3	743,6	0893	
$-71,51$	563,3	987,3 ¹⁾	987,4 ¹⁾	987,35	0864	

¹⁾ Es ist selbstverständlich nur Zufall, dass die zwei letzten Zahlen in 2 und 3 nahezu einander gleich sind.

Tabelle XIII.

Temp. t	Kleine Hülle					Bemerkungen	Grosse Hülle			
	1 $p=50$ mm $\varnothing$	2 $p=30$ mm $\varnothing$	3 $p=30$ mm $\varnothing$	4 $p=10$ mm $\varnothing$	5 Mittel		1 $p=30$ mm $\varnothing$	2 $p=10$ mm $\varnothing$	3 Mittel	Bemerkungen
-16,22°	0	0	0	0	0	$\Sigma(\varnothing)=96,65$	0	0	0	$\Sigma(\varnothing)=103,8$
-21,54	31,3	31,4	31	30,9	31,15	$v_1 \log e=0,001189$	32,4	36,4	34,4	$v_1 \log e=0,001077$
-26,74	65,2	65,4	66	65,4	65,5	$t_1=-50,5^\circ$	69,4	75,4	72,4	$t_1=-50,5^\circ$

Tabelle XIV.

Temp. t	Kleine Hülle					Grosse Hülle.			
	1 $p=50$ mm $\varnothing$	2 $p=50$ mm $\varnothing$	3 $p=30$ mm $\varnothing$	4 Mittel	Bemerkungen	1 $p=30$ mm $\varnothing$	2 $p=10$ mm $\varnothing$	3 Mittel	Bemerkungen
-61,80°	0	0	0	0	$\Sigma(\varnothing)=495,3$	0	0	0	$\Sigma(\varnothing)=557,6$
-66,64	138,4	140	145	141,1	$v_2 \log e=0,000899$	158	155,9	156,9	$v_2 \log e=0,000799$
-71,51	340,5	356	366	354,2	$t_2=-73,5^\circ$	407,4	394	400,7	$t=-73,5$

werden konnten, die um mehrere Secunden auseinander lagen. Als zugehöriger Zeitpunkt für die Einstellung wurde die Mitte dieses kleinen Zeitintervalls genommen. So konnten die Beobachtungsfehler herabgesetzt werden. Die Versuche stimmen verhältnissmässig gut überein. Die grösste Differenz, welche die zwei untersten Zahlen in Tab. XI, Columne 3 und 4 aufweisen, entspricht einer Abweichung von 2 Proc., fällt also noch ins Bereich der Beobachtungsfehler; indessen zeigen die zwei nächsten, höher gelegenen Zahlen nur mehr 1,7 proc., die folgenden 1,2 proc. Abweichung.

Von Tab. XII kommen die Versuche Columne 3 und 4 in Frage, sie weichen anfangs mehr voneinander ab, als es bei den tieferen Temperaturen der Fall ist.

Da die Versuche nur in dem einen Kältebad ausgeführt wurden, liesse sich wohl das k für die mittlere Temperatur t , nicht aber das γ berechnen, nun habe ich versucht, ob nicht γ doch bestimmt werden könnte aus den Versuchen mit dem einen Kältebad. Es erstrecken sich die Abkühlungsversuche doch auf ein Temperaturintervall von über 55° ; sind die beobachteten Werte von einiger Genauigkeit, so müssen sich doch zwei Mitteltemperaturen t_1 und t_2 und die diesen Temperaturen entsprechenden v_1 und v_2 bestimmen lassen, die das γ nach der bisher angewendeten Methode berechnen lassen mit derselben Genauigkeit, mit welcher diese Grössen t_1 , t_2 und v_1 und v_2 sich selber ergeben haben. Zu diesem Zwecke nehme ich als erstes Temperaturintervall aus dem grossen Intervall der Tab. XI und XII das von $-16,22^\circ$ bis $-20,74^\circ$; als zweites das von $-61,80^\circ$ bis $-71,51^\circ$. Die Tab. XIII und XIV enthalten die hierauf bezüglichen Grössen je für die kleine und grosse Hülle. Die $\Sigma(9)$ sind aus den Mitteln genommen. Die t_1 und t_2 , v_1 und v_2 sind berechnet ganz so, wie im Vorausgehenden.

Für die Mitteltemperaturen $t_1 = -50,5^\circ$ und $t_2 = -73,5^\circ$ waren die Wasserwerte noch zu bestimmen, deren Werte sich belaufen zu

$$C_1 = 0,1435$$

und

$$C_2 = 0,1450.$$

Auf Grund dieser Zahlen und der Werte in Tab. XIII und XIV ist

1. für $k_{-50,5}$: $(v_1 - v_2) \log e = 0,000112$ und hieraus

$$k_{-50,5} = 0,000\,028\,24 \frac{\text{g}}{\text{cm sec}};$$

2. für $k_{-73,5}$: $(v_1 - v_2) \log e = 0,000100$ und daher

$$k_{-73,5} = 0,000\,025\,46 \frac{\text{g}}{\text{cm sec}};$$

3. aus diesen zwei Werten:

$$k_0 = 0,000\,034\,34 \frac{\text{g}}{\text{cm sec}}$$

und $\gamma = 0,00352$; der gefundene Wert für γ ist auch bei Kohlensäure gleich dem von Maxwell geforderten.

Berechnet man aus Tab. XI und XII das k_{-59} auf die gewöhnliche Weise und berechnet man das k_0 unter Voraussetzung des Maxwell'schen Temperaturcoefficienten, so erhält man die Zahlenwerte:

$$k_{-59} = 0,000\,026\,45$$

und

$$k_0 = 0,000\,033\,84,$$

welche eine gute Uebereinstimmung erkennen lassen mit den Zahlengrößen, wie sie Tab. XIII und XIV ergeben haben.

Die Versuche wurden nicht in der Reihenfolge angestellt, wie sie hier angegeben sind, auch die Versuche mit ein und demselben Gase wurden nicht alle unmittelbar nacheinander gemacht; da die Luftpumpe oftmals gereinigt werden musste, gab sich von selber Gelegenheit, öfters mit den Gasen zu wechseln.

In den nachstehenden Berechnungen der Versuche wurde auf den Einfluss des Thermometerstieles innerhalb der Hülle keine weitere Rücksicht genommen.

Der Thermometerstiel giebt Wärme ab durch Strahlung und Leitung der Luft. Der Anteil der ersteren, unabhängig

von den Dimensionen der Hülle, fällt infolge der Differenzbeobachtungen ohne weiteres aus der Berechnung heraus; der Betrag der zweiten, für die kleinere Hülle grösser als für die grössere, hebt sich zum grössten Teil in der Berechnung auf, und macht sich nur als die Differenz zweier Correctionsgrössen geltend. Nun führt aber der Stiel auch noch Wärme fort durch innere Leitung („Glasleitung“). Da der Stiel sich schneller als die Kugel abkühlt, so entsteht ein Temperaturgefälle, und die Kugel giebt Wärme an den Stiel ab. Dass Glasleitung auftritt, ist früher schon theoretisch und praktisch nachgewiesen worden. Winkelmann betrachtete theoretisch die Abkühlung von Stiel und Kugel, beide für sich, das eine vom anderen getrennt gedacht, und gewann dadurch wenigstens eine Schätzung der Temperaturdifferenzen, welche Stiel und Kugel annehmen können. Eine genaue Berechnung der Wärmemenge, welche durch den Stiel fortgeführt wird, ist nur schwierig durchzuführen, weil der untere Teil des Stieles, welcher in der Kugel der Hülle zu liegen kommt, sich anders verhält, als der obere in die cylindrische Hülle fallende, ferner müsste man auch die Abhängigkeit der Wärmeleitung des Glases von der Temperatur kennen.

§. 9. Discussion der Resultate, ihre Stellung zur Theorie.

1. Absolute Wärmeleitungsfähigkeit.

Für *atmosphärische Luft* ergaben die Versuche:

$$k_{-59} = 0,000\,036\,78$$

und

$$k_{-150} = 0,000\,021\,46.$$

Auf diese zwei Werte gründet sich

$$k_0 = 0,000\,046\,77 \dots \alpha.$$

Die Theorie verlangt nach den neuesten Berechnungen¹⁾ für diese Grösse

$$k_0 = 0,0000455.$$

¹⁾ O. E. Meyer, Theorie der Gase. p. 293. Breslau 1899.

Die Uebereinstimmung des durch Beobachtung erhaltenen Wertes mit dem theoretisch geforderten wäre sehr gut; allein vergleicht man dieses k_0 mit den übrigen experimentell bestimmten, so ist er kleiner als alle anderen, kleiner auch als der Wert, welchen ich selber mit dem Quecksilberapparat (vgl. § 1) erhalten habe, und der beträgt

$$k_0 = 0,000\,0500 \dots \beta.$$

Dieser Wert β ist berechnet unter Zugrundelegung des Clausius'schen Temperaturcoëfficienten; berechnet man aber nach Maxwell, so ist

$$k_0 = 0,000\,047\,91 \dots \gamma,$$

welcher Zahlenwert dem Wert k_0 sub α sehr nahe kommt, für später beachtenswert.

Früher fanden:

Kundt und Warburg	1875	$k_0 = 0,000\,048;$
Winkelmann	1875	$k_0 = 0,000\,0531;$
Graetz	1881	$k_0 = 0,000\,0483;$
Winkelmann	1891	$k_0 = 0,000\,0555;$
E. Müller	1896	$k_0 = 0,000\,056.$

Das Mittel der zwei von mir gefundenen Werte, des mit dem Petrolätherapparat erhaltenen sub α , und des mit dem Quecksilberapparat sich ergebenden sub β , deckt sich zufällig ganz mit dem von Graetz gefundenen und ist

$$k_0 = 0,000\,0483,$$

und stimmt auch mit dem von Kundt und Warburg gefundenen überein. Der Wert k_0 sub α , mit dem Petrolätherapparat bestimmt, ist kleiner als alle früher gefundenen und kommt damit allerdings dem von der Theorie verlangten Wert viel näher als alle übrigen. Woher kommt nun die Abweichung dieses Wertes k_0 von den mit Quecksilberapparaten bestimmten Zahlenwerten derselben Grösse k_0 ?

In die Bestimmung der absoluten Wärmeleitungsfähigkeit geht der Wasserwert des Thermometers mit ein. Ich habe denselben möglichst genau bestimmt. Ein angenommener Fehler von 2 Proc. in diesem Wasserwerte könnte das k_0 dem von

Graetz gefundenen Zahlenwerte schon sehr nahe bringen. Allein die Ursache dieser Abweichung von k_0 möchte ich nicht in dem möglicherweise zu klein bestimmten Wasserwerte suchen (wenn auch ein Fehler von der angegebenen Grösse in die verschiedenen Bestimmungen, die zur Berechnung dieser Grösse erfordert waren, leicht mit eingegangen sein mag), und zwar deshalb nicht, weil, wie sich zeigen wird, die k_0 für Wasserstoff und Kohlensäure eine solche Abweichung durchaus nicht aufweisen und dabei doch auf dem gleichen Wasserwerte begründet sind, einen derartigen Fehler im Wasserwerte des Thermometers also nicht vermuten lassen.

Da k_0 proportional ist den Differenzen $(v_1 - v_2)$, so kann es auch zu klein werden mit diesen Differenzen, d. h. wenn v_1 zu klein, v_2 zu gross bestimmt ist. Dann ist die Ursache zu suchen in den Beobachtungsfehlern der Abkühlungszeiten ϑ , welchen die Abkühlungsgeschwindigkeiten v umgekehrt proportional sind. Welchen Einfluss da Fehler von 1 Proc. ausüben, ist ja bekannt. Da k_0 vom Quecksilberapparat herrührend und k_0 mit dem Petrolätherapparat gefunden, den sehr wahrscheinlich richtigen und mehrfach bestätigten Zahlenwert durch das einfache arithmetische Mittel liefern, ist die Abweichung durch die Beobachtungsfehler nur die gewöhnliche und durch leicht mögliche Fehler von 1 Proc. bis 2 Proc. in den Abkühlungszeiten ϑ erklärbar. Auf eine Correction der ϑ könnte unter Umständen der „Temperatursprung-Coëfficient γ “ führen, wie ihn Smoluchowski¹⁾ nach der Beachtung von Kundt und Warburg in einer Arbeit neueren Datums eingehend definiert und untersucht hat. Allein in meiner Untersuchung wurde nicht bei solch hoher Verdünnung gearbeitet wie bei Smoluchowski, und bei den von mir angewendeten Drucken und Dimensionen der Apparate ist der Einfluss des Temperatursprungs verschwindend.

Für *Wasserstoff* ergaben die Versuche die Werte

$$k_{-59} = 0,0002393;$$

$$k_{-150} = 0,0001175.$$

¹⁾ M. Smoluchowski, Wied. Ann. 64. p. 101. 1898.

Aus diesen Werten ergibt sich das k_0 für Wasserstoff zu

$$k_0 = 0,000\,3186.$$

Im Gegensatz zu der gleichen Grösse k_0 für atmosphärische Luft zeigt diese Constante viel besseren Anschluss an früher bestimmte Werte.

Es fanden:

Kundt und Warburg 1875 $k_0 = 0,000\,336$

Winkelmann . . . 1875 $k_0 = 0,000\,336$

Graetz 1881 $k_0 = 0,000\,316$

Winkelmann . . . 1891 $k_0 = 0,000\,3829$.

Für *Kohlensäure* gestaltete sich die Berechnung der Versuche etwas anders, wie schon angegeben, weil ich aus den Abkühlungsversuchen mit *einem* Kältebad auch die Abhängigkeit der Wärmeleitung dieses Gases von der Temperatur ermitteln wollte. Gebe ich zunächst den für die erste Mitteltemperatur — 59° bestimmten Wert, so ist

$$k_{-59} = 0,000\,026\,45.$$

Berechne ich daraus unter Annahme des Maxwell'schen Gesetzes (für Kohlensäure ist seine Gültigkeit so ziemlich sicher) das k_0 , so erhalte ich für k_0

$$k_0 = 0,000\,033\,84; \dots \alpha.$$

Nun wollte ich k_0 aus den Versuchen selber berechnen. Aus den zwei Werten

$$k_{-50,5} = 0,000\,028\,24$$

und

$$k_{-73,5} = 0,000\,025\,46$$

ergibt sich

$$k_0 = 0,000\,034\,34; \dots \beta.$$

Die zwei Werte von k_0 zeigen gute Uebereinstimmung. Der Wert sub β schliesst sich dem Winkelmann'schen Resultat am engsten an.

Es fanden nämlich:

Winkelmann . . .	1875 $k_0 = 0,0000355$
Graetz	1881 $k_0 = 0,00003091$
Winkelmann . . .	1891 $k_0 = 0,0000327$.

Nimmt man für γ den von Graetz gefundenen Wert $\gamma = 0,0022$, dann wird k_0 aus dem k_{-59}

$$k_0 = 0,00003039,$$

welche Zahl sehr gut mit dem Graetz'schen Resultat stimmt.

2. Relative Wärmeleitungsfähigkeit.

Sie berechnet sich unabhängig von den Dimensionen der angewendeten Apparate aus den Differenzen der betreffenden Abkühlungsgeschwindigkeiten:

Wasserstoff (k_w) und atmosphärische Luft (k_l) miteinander verglichen giebt

1. für 0° : $\frac{k_w}{k_l} = 6,8$;
2. für -59° : $\frac{k_w}{k_l} = 6,6$;
3. für -150° : $\frac{k_w}{k_l} = 5,6$.

Die Theorie verlangt für dieses Verhältnis 7,1, welches durch die zwei ersten Werte annähernd bestätigt wird.

Vergleicht man schliesslich noch die durch die Versuche erhaltenen Werte mit den theoretisch berechneten Grössen, und setzt man in beiden für Luft $k_0 = 1$, so erhält man als Resultat:

	k_0 beobachtet	k_0 berechnet
für atmosphärische Luft	1	1
„ Wasserstoff	6,8	7,1
„ Kohlensäure	0,73	0,70

3. Die Temperaturcoefficienten.

Das meiste Interesse an den experimentellen Untersuchungen über die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase nimmt der Temperaturcoefficient für sich in Anspruch, er ist auch für die Gastheorie das Wichtigste.

Die Versuche mit dem Petrolätherapparat ergaben:

1. für atmosphärische Luft $\gamma = 0,00362$;
2. „ Wasserstoff $\gamma = 0,00422$
3. „ Kohlensäure $\gamma = 0,00352$

und würden daher aussagen:

„Es ändert sich die Wärmeleitungsfähigkeit der atmosphärischen Luft innerhalb des Temperaturintervalls von 0° bis -180° mit der Temperatur ausgesprochen im Sinne der Maxwell'schen Theorie, d. h. proportional der absoluten Temperatur selbst; in einiger Annäherung ist dasselbe auch der Fall für Wasserstoff; die Versuche mit Kohlensäure innerhalb des Intervalls von 0° bis -80° bestätigen gleichfalls entschieden die Maxwell'sche Theorie für dieses Gas.“

Was nun zunächst atmosphärische Luft und Wasserstoff anlangt, hat Graetz schon im Jahre 1881 durch seine Versuche gefunden, dass diese zwei Gase ihre Wärmeleitung mit der Temperatur ändern, wie es die Clausius'sche Theorie verlangt. Zehn Jahre später hat Winkelmann¹⁾ nach früher anderen, zur Maxwell'schen Theorie hinneigenden Werten die gleichen Resultate erhalten.²⁾

Diese wie überhaupt alle früheren Bestimmungen der Temperaturcoefficienten sind hergeleitet aus dem Temperaturbereich von 0° bis $+100^\circ$ bez. $+200^\circ$.

Für Temperaturen oberhalb des Eispunktes würden also die früheren Versuche zum grossen Teil Clausius'sche Temperaturcoefficienten für die zwei Gase erfordern, und für negative Temperaturen ergeben vorliegende Versuche für diese Grössen den Maxwell'schen Wert.

Sind nun die früheren und die gegenwärtigen Resultate miteinander vergleichbar, um aus ihnen für die einander gegenüberstehenden Theorien überhaupt Folgerungen zu ziehen? Sie können dann miteinander verglichen werden, wenn die absoluten Wärmeleitungsconstanten k_0 für die untersuchten

¹⁾ Winkelmann, Wied. Ann. 44. p. 177. 1891.

²⁾ Ueber weitere Resultate vgl. noch Graetz, Wied. Ann. 45. p. 298. 1892, wo die Zusammenstellung gegeben ist.

Gase bei ihnen dieselbe numerische Grösse haben. Nun ist bereits (vgl. diesen Paragraph, Abschnitt 1) erwähnt, dass die k_0 für Wasserstoff und Kohlensäure ganz gut übereinstimmen, das k_0 für atmosphärische Luft (Wert sub α) zeigt insofern eine Abweichung von den früheren Werten, als es kleiner ist, als alle früher erhaltenen, dafür kommt es allerdings auch dem theoretisch geforderten Werte näher als alle übrigen, die Abweichung ist nicht grösser, als es Beobachtungsfehler bewirken können, denn mit dem k_0 (sub β) aus dem Quecksilber-Apparat giebt der Wert sub α als Mittel früher beobachtete k_0 (vgl. § 9, 1); dabei ist das k_0 (sub β) allerdings nach Clausius berechnet; nimmt man aber den nach Maxwell berechneten Wert sub γ , so bestätigt dieser nahezu den Wert sub α , da er nur um 2,4 Proc. von ihm abweicht.

Angenommen, es kommen die beobachteten Werte für die Temperaturcoefficienten bei den verschiedenen Temperaturintervallen ober- und unterhalb des Eispunktes wirklich den wahren Werten sehr nahe, so würde für die Theorie etwa folgen:

Die vorliegenden Untersuchungen lassen erkennen, dass die Wärmeleitungsfähigkeit der zwei Gase Luft und Wasserstoff durchaus nicht so weiter über den Eispunkt herab durch den negativen Temperaturbereich hindurch mit der Temperatur sich ändert, wie die Clausius'sche Theorie dies verlangt, dass sie vielmehr nach unten hin bei tiefen Temperaturen rascher abnimmt, als diese Theorie es erfordert; oder umgekehrt würde das lauten: Die Wärmeleitungsfähigkeit dieser zwei Gase scheint vom absoluten Nullpunkt an durch die tieferen Temperaturen hindurch mit der Temperatur zu wachsen im Sinne der Maxwell'schen Theorie, nimmt aber nicht so weiter durch den Nullpunkt (Eispunkt) hindurch im Bereich der positiven Temperaturen zu, sondern diese Aenderung nimmt mit wachsender Temperatur (positiver) allmählich ab.

Das hiesse aber eigentlich nichts anderes als: *die Aenderung der Wärmeleitung dieser Gase mit der Temperatur scheint überhaupt nicht so einfach linear vor sich zu gehen, wie die beiden Theorien es erfordern*; möglicherweise sind es moleculare Veränderungen im Gase (Association der Molecüle bei tiefen, Dissociation derselben bei höheren Temperaturen, radicale Ver-

änderungen der Moleküle), welche die einfache Aenderung, wie sie die Theorie verlangt, zu einer komplicierteren gestalten.

Das wäre selbstverständlich nur eine Vermittelung der früheren, experimentell erhaltenen Resultate mit den Ergebnissen dieser Untersuchung. Dass diese zu Gunsten der Maxwell'schen Theorie sprechen und zwar einmütig, mehr lässt sich für jetzt ohne weitere Beobachtungen nicht aussagen.

Bezüglich des Temperaturcoefficienten der Kohlensäure sei schliesslich noch bemerkt, dass der aus dem Beobachtungsintervall von 0° bis -80° resultierende Maxwell'sche Wert mit *den früher beobachteten Werten gut übereinstimmt* und die Gültigkeit der Maxwell'schen Theorie für dieses Gas *auch für tiefe Temperaturen* bestätigt.
