

XI. NEUERE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE WÄRMELEITUNG IN GASEN.

(Öster.-Chem.-Ztg. II, 1899; pp. 385—392).

Die Erscheinungen der Wärmeleitung in Gasen boten bisher fast ausschließlich ein theoretisches Interesse für den Physiker, für welchen sie allerdings mit Rücksicht auf die kinetische Gastheorie von ganz hervorragender Wichtigkeit sind; nun ist aber infolge der angeblichen sensationellen Entdeckung des Etherions seitens Brush auch die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf dieselben gelenkt worden, so daß es wünschenswert sein mag, einen Überblick über unsere heutigen diesbezüglichen Kenntnisse zu gewinnen.

Bekanntlich gab die kinetische Gastheorie die Anregung zu den diesbezüglichen Untersuchungen. Mit ihrer Hilfe berechnete Maxwell schon im Jahre 1860 die absolute Größe der Wärmeleitung und leitete das merkwürdige Gesetz ab, daß dieselbe von dem Drucke unabhängig sein müße; erst zwölf Jahre später gelang es Stefan, den absoluten Wärmeleitungs-Koeffizienten zu bestimmen, welcher in der Tat von ähnlicher Größenordnung ist, wie von Maxwell vorausgesagt worden war, — und auch das eben erwähnte Gesetz experimentell zu bestätigen.

Während also soweit die Theorie Führerin gewesen war, hat sie seither wenig Fortschritte gemacht, da man zu genaueren Berechnungen der Wärmeleitung ebenso wie der inneren Reibung, der Diffusion etc. unbedingt der Kenntnis der Beschaffenheit der Moleküle, insbesondere der zwischen ihnen wirkenden Kräfte bedarf.

Sowohl die absolute Größe des Wärmeleitungs-Koeffizienten (d. i. der pro 1 cm^2 durch das Gas durchströmenden Wärmemenge, wenn das Temperaturgefälle 1 pro cm beträgt), als auch dessen

Temperaturkoeffizient in der Formel $k = k_0 (1 + \alpha \theta)$ ist nämlich davon abhängig, ob die Moleküle sich wie elastische Kugeln verhalten oder wie Massenpunkte, die sich nach irgend einer Funktion der Entfernung abstoßen etc. und hierüber haben wir bis heute noch sehr wenig positive Kenntnisse.

Dagegen ist die experimentelle Forschung erheblich ausgebildet worden und man wird nun trachten können, umgekehrt jene Gesetze aus den experimentellen Untersuchungen zu erschließen. Diese haben sich bisher auf die Bestimmung der zwei Größen k und α beschränkt.

Bezüglich der Größe des Temperaturkoeffizienten α ist man nun noch zu keinem definitiven Resultate gelangt; die für Luft gefundenen Werte schwanken zwischen 0.0018 und 0.0028 , während nach der Theorie der elastischen Kugeln 0.0018 , dagegen nach Maxwell's Theorie, (wonach die zwischen den Molekülen wirkenden Abstoßungskräfte kontinuierlich und zwar verkehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung wären) sich $\alpha = 0.0036$ ergeben würde.

Dagegen ist die Streitfrage nach der absoluten Größe des k zu einem gewissen Abschlusse gelangt, indem der Winkelmann'sche Wert $k_0 = 0.000057$ für Luft sich als richtig erwiesen hat. Die Maxwell'sche Theorie würde einen erheblich größeren Wert za. 0.000080 erfordern; sie stimmt also mit der Erfahrung nicht überein; für andere Wirkungsgesetze, wie z. B. das der elastischen Kugeln, ist aber eine vollständig einwandfreie Berechnung noch nicht durchgeführt.

Verfasser dieses hat sich nun in den letzten Jahren mit einem neuen Gebiete der Wärmeleitung beschäftigt, nämlich mit den Erscheinungen, welche bei größerer Verdünnung der Gase auftreten und auch hier hat sich eine qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergeben, welche einen frappanten Beweis für die Richtigkeit der Prinzipien der kinetischen Gastheorie liefert.

Bevor wir jedoch darauf näher eingehen, mögen des Zusammenhangs wegen einige allgemeinere Betrachtungen über den Mechanismus der Wärmeübertragung in Gasen vorausgeschickt werden.

Die eigentliche Wärmeleitung in Gasen — analog wie in festen Körpern — ist nämlich nur ein idealer Fall, da die tatsächlichen Verhältnisse immer durch die Strahlung und die Konvektionsströmungen kompliziert werden. In der freien Atmosphäre, überhaupt

in größeren Gefäßen findet die Wärmeübertragung fast ausschließlich durch Strahlung und Strömung statt; denn die eigentliche Wärmeleitung steht im inversen Verhältnisse zu den Dimensionen des Gasraumes, während die Strahlung von ihnen überhaupt nicht abhängt, falls nicht etwa das Gas absorbierend wirkt, die Konvektionsströme dagegen mit Vergrößerung der Gefäßdimensionen zunehmen, da dann die entgegenwirkende innere Reibung der Gase eine geringere Wirkung hat.

Die normale Wärmeleitung kommt also erst bei Apparaten in Betracht, bei welchen die Gasschichte nur einige cm oder

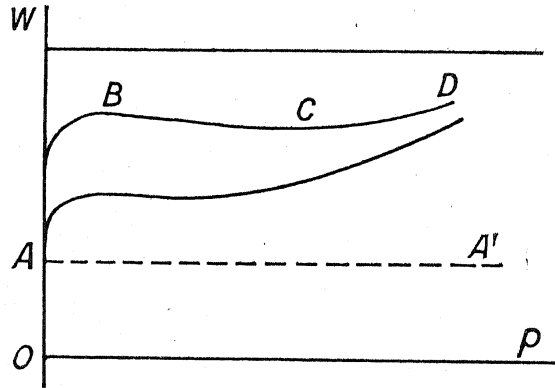


Fig. 1.

mm dick ist. Den Einfluß der Konvektionsströme kann man dann noch dadurch eliminieren, daß man das Gas verdünnt; denn sowohl die Wirkung einer gegebenen Konvektionsströmung als auch der Auftrieb, welcher die Strömungen verursacht, nimmt proportional dem Drucke ab, während die innere Reibung konstant bleibt. Die Wirkung der Konvektionsströme nimmt also mit zunehmender Verdünnung der Gase sehr rasch ab und kann von einem gewissen Gasdrucke an, welcher von Form und Größe der Gefäße abhängt, überhaupt vernachlässigt werden. Wenn man also die Quantitäten der von einer erwärmten Thermometerkugel an die Gefäßwände übergehenden Wärme W , welche durch den reziproken Wert der

Abkühlungszeit gemessen wird, als Funktion des Gasdruckes aufträgt, so erhält man Kurven, wie die in Fig. 1 abgebildeten.

Der Teil CD stellt die Wirkung der Konvektionsströme vor, der Teil OA dagegen die Strahlung und die Differenz zwischen den Ordinaten von BC und AA' die eigentliche Wärmeleitung, welche also in diesem Teile vom Drucke unabhängig ist. Nach der Gastheorie ist dies ja ohne weitere Rechnung ganz plausibel, da mit Verdünnung des Gases zwar die Anzahl der Moleküle abnimmt, in demselben Maße aber auch die mittlere Weglänge der Gasmoleküle zunimmt. Die Wärmeleitung wird durch das Produkt aus diesen beiden Größen bestimmt, welches somit konstant bleibt.

Nimmt man ein größeres Gefäß, so bleibt OA unverändert, die Intensität der Leitung wird geringer; dagegen werden die Konvektionsströme schon bei geringeren Drucken merkbar und ihre Wirkung überhaupt größer, wie die untere Kurve zeigt.

Werden dagegen Gefäße mit einem Zwischenraume von 1—2 mm angewendet, so bleibt die Wärmeübertragung bis zu Atmosphärendruck vollständig konstant (obere Kurve).

Die bisherigen Forschungen erstreckten sich fast immer nur auf die Stücke BC der Kurven, aus welchen der Wert von k resp. auch α gefunden wird. Ich verlegte mich nun auf Untersuchung des Teiles AB der Kurven.

Daß die Wärmeleitung in Gasen bei großen Verdünnungen schließlich bis Null abnimmt, war natürlich schon längst bemerkt worden; aber niemand hatte dies quantitativ näher untersucht oder diesbezügliche Gesetze aufgestellt, obwohl ja diese Erscheinung mit der früher erwähnten theoretischen Folgerung, daß k vom Gasdruck unabhängig sein müsse, im Widerspruch zu stehen scheint. Nun gibt aber die Gastheorie einen Fingerzeig für diese Untersuchung, indem sie auf die weitgehende Analogie zwischen Wärmeleitung und innerer Reibung hinweist, für welche letztere schon seit langem eine ähnliche Erscheinung, nämlich das Gleiten der Gase bekannt ist. Während nämlich bei höheren Drucken die Gase an der Oberfläche von in Bewegung befindlichen Körpern vollständig anhaften, beginnt bei größerer Verdünnung ein Gleiten des Gases längs der Oberfläche, d. i. eine gewisse Geschwindigkeits-Differenz zwischen festem Körper und der anliegenden Gasschichte bemerkbar zu werden. Analog konnte man nun hier annehmen, daß bei der Wärmeleitung eine endliche Temperaturdifferenz, ein Temperatursprung

an der Grenzfläche zwischen Gas und festem Körper stattfindet, und wirklich läßt sich aus der Gastheorie leicht der Nachweis liefern, daß eine derartige Erscheinung auftreten müßte.

Stellen wir uns nämlich ein lineares Temperaturgefälle in einem Gase vor; dann ist die Temperatur in einem Volumenelemente an einer bestimmten Stelle S bestimmt als Mitteltemperatur der von links hineinfliegenden z. B. kälteren Moleküle und der von rechts hineinfliegenden wärmeren Moleküle. Nun werde aber das Gas rechts von S ersetzt durch einen starren Körper, dessen Temperatur gerade S entspricht. Dann wird die Temperatur des im Punkte S befindlichen Volumenelementes des Gases nicht unverändert bleiben, sondern muß sinken; denn von links werden noch immer dieselben kälteren Moleküle kommen wie früher, während von rechts nur die von der Oberfläche des starren Körpers abgeprallten Moleküle kommen, die höchstens dessen Temperatur haben werden. Es wird also ein Überschuß von kälteren Molekülen vorhanden sein; die Temperatur der anliegenden Gasschichte muß sinken, bis wieder Gleichgewicht besteht.

Schon durch solche beiläufige Überlegungen kann man sich klar machen, daß die Größe des Temperatursprunges $\Delta\theta$ der mittleren Weglänge λ der Gasmoleküle, andererseits aber dem Temperaturgefälle $\frac{\partial\theta}{\partial x}$ selbst proportional sein wird, also:

$$\Delta\theta = A\lambda \frac{\partial\theta}{\partial x} = \gamma \frac{\partial\theta}{\partial x} \text{ wo } \gamma = A\lambda$$

Temperatursprung-Koeffizient genannt werden kann.

Auch die genauere Berechnung, sowohl nach der Clausius'schen als nach der Maxwell'schen Hypothese, hat mich zu dem gleichen Resultate geführt, nur der Zahlenwert der Konstanten A war in den zwei Fällen etwas verschieden. Diese Beziehung läßt sich leicht geometrisch anschaulich machen, wenn man sich das Temperaturgefälle zwischen zwei parallelen Platten PP' , deren Temperaturen den Ordinaten $\theta\theta'$ entsprechen mögen, vorstellt.

Im Gase verläuft dann die Temperatur so, als ob die beiden Wände um die Strecke γ zurückgeschoben wären, also als ob der Zwischenraum um zwei γ größer wäre.

Wenn man bedenkt, daß γ von ähnlicher Größenordnung ist wie die mittlere Weglänge der Gasmoleküle, die bekanntlich dem

Gasdrucke verkehrt proportional ist, so ist ohne Weiteres klar, daß die infolge des Temperatursprunges eintretende Verminderung der Wärmeleitung erst bei niedrigen Drucken merklich werden kann und andererseits, daß dieselbe in Gefäßen mit engem Zwischenraum viel größer sein wird, als in weiteren Gefäßen. Versuche über die Abkühlungszeit eines Thermometers in zwei Gefäßen verschiedener Dimensionen, welche in Wiedem. Ann. 64, p. 101, ausführlich beschrieben sind, haben diese theoretischen Vermutungen vollständig bestätigt. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zeigt sich insbesondere darin, daß die aus den Versuchen berechneten γ für die beiden Gefäße gleich sind und sich tatsächlich innerhalb der beobachteten Drucke — d. i. von einigen Millimetern bis zu einigen Hundertstelmillimetern — als der mittleren Weglänge proportional erweisen, nämlich $\gamma = 1.70 \lambda$ für Luft und $\gamma = 6.96 \lambda$ für Wasserstoff.

Seitdem hat sich das Beweismaterial noch erheblich vermehrt. Brush publizierte fast gleichzeitig mit der eben erwähnten Arbeit ein umfangreiches Beobachtungsmaterial über Abkühlung von Thermometern bei verschiedenen Gasdrucken, welches mit der eben entwickelten Theorie im besten Einklange steht, wie ich im Phil. Mag. 46, p. 192, nachgewiesen habe. Bei einer genaueren Durchsicht der Littérature fand ich, daß sich sogar schon einige alte Versuche von Winkelmann (Poggend. Ann. 156, p. 497) und die Experimente von Schleiermacher (Wied. Ann. 34, p. 623) diesbezüglich verwerten lassen. Aus ersterem ergibt sich nach einer Berechnungsweise, welche der loc. cit. angewendeten vollkommen analog ist: $\gamma = 6.6 \lambda$ für Wasserstoff, aus letzteren $\gamma = 1.63 \lambda$ für Luft.

Endlich habe ich in letzterer Zeit noch Versuche nach einer anderen Methode angestellt, indem ich nämlich die Temperatur eines zwischen zwei Metallplatten von verschiedener Temperatur

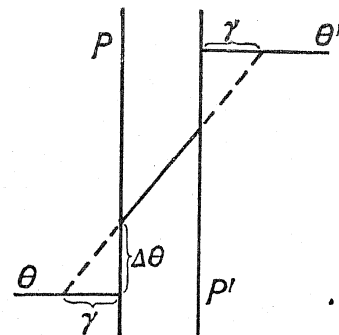


Fig. 2.

exzentrisch (also z. B. näher bei der kälteren) angebrachten Metallbleches beobachtete. Bei höherem Drucke, wobei das γ noch unmerklich klein ist, verhalten sich die Temperaturdifferenzen des Bleches gegen die beiden Wände so wie die betreffenden Distanzen; sobald aber bei Verdünnung des Gases der Temperatursprung auftritt, hat dies den Effekt, als ob die Distanzen um je zwei γ vermehrt wären (die Temperatur des Bleches wird sich also z. B. unter der obigen Annahme erhöhen). Hieraus läßt sich der Wert von γ selbst leicht berechnen. Auch bei diesen Versuchen, auf deren Details hier natürlich nicht eingegangen werden kann, erwies sich das γ proportional der mittleren Weglänge.

Es erscheint also die Existenz eines Temperatursprunges, welcher proportional ist dem Temperaturgefälle und der mittleren Weglänge, experimentell wohl hinreichend bestätigt, und dies bietet jedenfalls wieder einen neuen Beweisgrund für die Richtigkeit der kinetischen Gastheorie, da man sich nach anderen Theorien wohl kaum erklären kann, warum sich Gase in den Oberflächenschichten anders verhalten sollten als im Inneren und warum ihre physikalischen Konstanten von der Dicke der Gasschicht abhängig sein sollten.

Mit einigen Worten möchte ich schließlich auf die früher erwähnte angebliche Entdeckung Brush's eingehen, da sie ja zu unserem Gegenstande in unmittelbarer Beziehung steht.

Die Gesetze bezüglich des Temperatursprunges sind natürlich auch nur innerhalb gewisser Druckgrenzen gültig; sie werden ungenau, wie man aus theoretischen Überlegungen leicht einsehen kann, sobald die Verdünnung so groß ist, daß die mittlere Weglänge der Gasmoleküle größer wird als die Gefäßdimensionen. Dann treten recht komplizierte Verhältnisse ein, und erst wieder bei den allergrößten Verdünnungen wird die Sache einfach, indem dann die Wärmeleitung proportional dem Drucke abnehmen muß.

Brush ist bei den früher erwähnten Versuchen bis zu den größten Verdünnungen vorgeschritten und die Kurven, die er zeichnet (analog Fig. 1) werden tatsächlich in der Nähe des Nullpunktes merklich linear, also z. B. in sehr vergrößertem Maßstabe (bei Drucken bis zu einigen Tausendstelmillimetern) wie in Fig. 3.

Er fand nun (Science VIII, p. 490), daß die Wärmeleitung auffallend vergrößert wurde, sobald die Glaswand des Gefäßes oder noch besser Glaspulver, das sich in einer angeschmolzenen Röhre

befand, bis zur Rotglut erhitzt wurde; d. h. sie wurde viel größer, als man sie sonst bei gleichem, gemessenem Drucke beobachtete, blieb aber immer viel kleiner als die Wärmeleitung unter normalen Verhältnissen. (Der Punkt E möge eine solche Beobachtung vorstellen).

Das hielt er für einen Beweis, daß dabei ein neues Gas, Etherion, von enormer Wärmeleitungsfähigkeit entwickelt wurde, und stellte nun höchst abenteuerliche Spekulationen über dessen voraussichtliche Dichte, seine Molekulargeschwindigkeit etc. an; so sollte letztere das 10.000-fache von H_2 , die Dichte nur ein Hundertstel jener von H_2 betragen etc.; ja er glaubte, daß dies sogar der lange gesuchte Lichtäther sei.

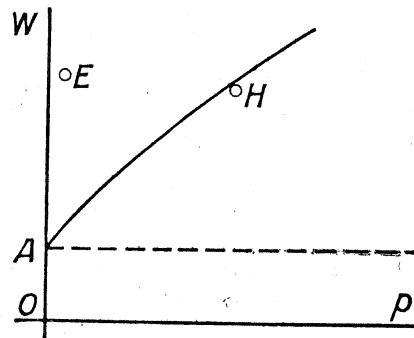


Fig. 3.

Es scheint mir nun evident (siehe „Nature“ 59, p. 223), daß die ganze Sache auf einem Versehen von Brush beruht, indem er den Druckangaben seines Macleod-Manometers zu viel Vertrauen schenkte. Es ist nämlich eine bekannte Tatsache, daß Glas beim Erhitzen im Vakuum Wasserdampf abgibt; Kundt und Warburg haben dieselbe Erscheinung wie Brush schon 1876 beobachtet und auf Entstehen von Wasserdampf zurückgeführt. Warburg und Ihmori haben später diese „Wasserhaut“ der Glasgefäße noch eingehend untersucht; Crookes hat sogar spektroskopisch den Nachweis dafür geliefert. Wenn nun Wasserdampf in dem Gefäße vorhanden ist, so wird durch ein Macleod-Manometer offenbar der Druck desselben nicht angezeigt. Dieses Instrument be-

ruht ja. darauf, daß ein Volum des verdünnten Gases auf ein gewisses kleineres Volum komprimiert wird, bis sein Druck bequem meßbar wird, woraus sich, wenn man die Volumina kennt, der frühere Druck berechnen läßt. Beim Komprimieren muß sich aber natürlich der Wasserdampf wieder kondensieren; es wird also nur der Partialdruck der Luft angezeigt.

Während also Brush glaubte z. B. einen Druck von 0.002 mm. Luft zu haben, hatte er in Wirklichkeit vielleicht 0.002 mm Luft, außerdem aber noch vielleicht zehnmal so viel Wasserdampf, und da ist es ganz natürlich, daß er so große Wärmeleitung erhielt; es wäre dann eben die Beobachtung nicht durch den Punkt *L* sondern vielleicht durch Punkt *H* darzustellen.

Getrocknet hat er sein Gas nicht, da er selbst angibt, daß es von P_2O_5 , $CaCl_2$ und ähnlichen Trockenmitteln begierig absorbiert wird. Mit der Zeit verschwindet das Gas wieder, wenn das Gefäß abgekühlt wird; Glaspulver gibt am meisten Gas ab, wenn es an der freien Luft gestanden war; mitunter kann durch Diffusion durch gewisse poröse Diaphragmen die relative Menge des Gases vermehrt werden (wahrscheinlich, wenn diese Diaphragmen recht gut vor Trockenmitteln bewahrt wurden). Alles wird vollkommen erklärt, wenn man dann das Etherion mit gewöhnlichem Wasserdampf identifiziert, eine Erklärung, deren Möglichkeit Brush übersehen zu haben scheint, für welche sich jetzt aber schon einige Autoritäten ausgesprochen haben (Crookes, Dorn).

Jedenfalls ist bis heute kein stichhältiges Argument für das Gegenteil erbracht und es scheint geraten, daß man sich in dieser Sache sehr skeptisch verhält.

Die Schwierigkeiten, welche bisher eine eingehende Untersuchung der bei diesen allerhöchsten Verdünnungsgraden auftretenden Phänomene verhindert haben, sind eben einerseits die Unvollkommenheit der Druckmeßapparate, andererseits auch die Mangelhaftigkeit unserer Quecksilberpumpen, mit welchen man ja kein größeres Vakuum erzielen kann, als der Druck des Quecksilberdampfes beträgt (d. i. zirka 0.001 mm bei 18°) und dem ersten Umstande sind jedenfalls die merkwürdigen Resultate Brush's zuzuschreiben.

XII. O PRZEWODNICTWIE CIEPLNEM GAZÓW WEDŁUG DOTYCHCZASOWYCH TEORJI I DOŚWIADCZEŃ.

(Prace matematyczno-fizyczne, t. X, 1898; pp. 33–64).

Zbadanie zjawisk, występujących przy przewodzeniu ciepła przez gazy, jakkolwiek nie przedstawiają one szczególnego interesu pod względem praktycznym, ma wszakże wielkie znaczenie dla fizyki teoretycznej, ponieważ dostarcza materiałów bardzo ważnych do dalszego wykończenia teorii atomistycznej gazów oraz sprawdzenia jej zasad podstawowych.

Szczególnej doniosłości w tej mierze są także zjawiska zachodzące w warstwach gazu, przylegających do powierzchni ciał stałych; dopiero w ostatnim czasie zwróciły one na siebie uwagę i zostały bliżej zbadane, chociaż po części już ze znacznie dawniejszych spostrzeżeń można poznać ich prawa, jak to pokaże się w § 5-tym.

Streszczenie ogólne poszukiwań dotychczasowych nad przewodnictwem cieplnym gazów może też być przydatne ze względu na postępy dokonane w ostatnich czasach w kierunku doświadczalnym. Ze sprawozdania tego okaże się, co wobec zawiłych kwestyj doświadczalnych i teoretycznych można uważać za rezultat pewny, oraz w jakim kierunku dalsze prace prowadzone być muszą.

§ 1.

Obliczenie według teorii kul sprężystych.

Maxwell¹⁾ pierwszy wskazał, w jaki sposób wyłomaczyć można przewodzenie ciepła przez gazy i za pomocą rozumowań

¹⁾ Maxwell, Phil. Mag. IV (20) str. 31 (1860).