

eines so kleinen Druckes gilt, daß die Weglänge der Gasmoleküle groß ist gegenüber den Dimensionen des ganzen Gefäßraumes. Will man somit bei möglichst großen Drucken Übereinstimmung der Formel mit dem Experiment erzielen, so muß man nicht nur den Zwischenraum zwischen den beiden Platten, sondern auch den die bewegliche Platte außen umgebenden Raum möglichst klein machen. Knudsen bemerkte in seinen Versuchen mit Befremden merkwürdige Abweichungen bei Drucken, wo die Weglänge jedenfalls noch viel größer war als der Plattenabstand; dies dürfte sich wohl aus der Nichteinhaltung der obigen Bedingung erklären und das würde auch einen Weg zur Verbesserung dieser interessanten Instrumente angeben. Knudsen's theoretische Ableitung läßt jenen Umstand nicht klar hervortreten, sie setzt aber voraus, daß der Zustand des äußeren Gases am Rande der Platten derselbe ist wie im ganzen Außenraume, was nicht von vornherein evident ist, und was eben nur bei jenen großen Verdünnungen zutreffen dürfte.

XV. ZUR THEORIE DER WÄRMELEITUNG IN VERDÜNNTEN GASEN UND DER DABEI AUFTRETENDEN DRUCKKRÄFTE.

Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles, 1911, pp. 432—453.

Das auf Wärmeleitung in sehr verdünnten Gasen bezügliche experimentelle Material hat in jüngster Zeit durch die Arbeiten von Soddy und Berry¹⁾, sowie durch eine ausführliche Untersuchung von Knudsen²⁾, eine erhebliche Bereicherung erfahren. Knudsen verknüpft seine schöne experimentelle Arbeit auch mit einer eingehenden theoretischen Diskussion, welche mir jedoch vielfache Mängel aufzuweisen scheint; deshalb möchte ich mir erlauben, im Folgenden die Hauptpunkte der Theorie dieser Erscheinungen genauer zu präzisieren und gleichzeitig auch das Verhältnis dieser Arbeiten zu dem bisher Bekannten näher zu erörtern, ein Punkt, welchem Knudsen vielleicht zu wenig Beachtung geschenkt hat.

Experimentelles über den Temperatursprung.

Schon bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung³⁾ habe ich auf die experimentellen Arbeiten verwiesen, welche die Existenz des Temperatursprungs bei Wärmeleitung in Gasen erwiesen und dessen Größe bestimmt haben⁴⁾. Die in jener Arbeit untersuchte

¹⁾ Soddy u. Berry, Proc. Roy. Soc., 83 A, p. 254, 1910; 84 A, p. 576, 1911.

²⁾ Knudsen, Ann. d. Phys. 34 p. 593, 1911.

³⁾ Smoluchowski, Bull. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie A, 1910, p. 129. [p. 78 du présent Volume. Ed.]

⁴⁾ Smoluchowski, Ann. d. Phys. 64, p. 101, 1898; Sitzgsber. Wien. Akad. 108, p. 5, 1899; Phil. Mag. 46, p. 192, 1898. [Vol. I, pp. 83, 139, 199.

auffallende Abnahme der Wärmeleitungsfähigkeit pulverförmiger Körper mit Verdünnung des im Pulver enthaltenen Gases bildet einen weiteren, ganz augenfälligen Beweis der Wirkung jener Erscheinung. Des Zusammenhanges wegen wiederholen wir hier nur kurz die Hauptergebnisse: (1) daß der Wärmeleitungskoeffizient idealer Gase bis zu den größten Verdünnungen konstant bleibt; (2) daß aber an der Oberfläche fester Körper ein durch die Gleichung

$$(1) \quad \Delta\theta = -\gamma \frac{\partial\theta}{\partial n}$$

definierter Temperatursprung besteht, so daß z. B. im Falle planparalleler, in der Entfernung l befindlicher Platten, deren Temperaturen um einen Grad differieren, nur ein Wärmeübergang im Betrage von

$$(2) \quad Q = \frac{\kappa}{l + 2\gamma}$$

[pro Flächeneinheit $Ed.$] stattfindet; (3) daß die Größe γ , welche ich Temperatursprungkoeffizient genannt habe, dem Drucke umgekehrt proportional

$$\gamma = \frac{\alpha}{p},$$

also proportional der mittleren Weglänge ist.

In der oben erwähnten Arbeit führt Knudsen nur eine Versuchsreihe mit Wasserstoff an (p. 636), welche sich auf höhere

Ed.] Gehrecke, Ann. d. Phys. 2, p. 102, 1900. [En faisant paraître une réimpression de ce mémoire (Annalen der Physik, Bd. 35, p. 983. 1911) l'auteur rappelle que Kundt et Warburg, en 1875, avaient déjà considéré comme probable l'existence de la discontinuité dont il est question ici (Poggend. Annalen, Bd. 156, p. 177. 1875). *Ed.*]

Nach Abschluß dieser Arbeit erhalte ich eine interessante Arbeit von Lasarew (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges., 1911) zugeschickt, in welcher der Verfasser mittels Einführung von dünnen Thermoelementen in den zwischen zwei ungleich temperierten Platten befindlichen Gasraum den von der Temperatursprung-Theorie geforderten Verlauf des Temperaturgradienten experimentell nachweist und auch für den Koeffizienten γ ganz ähnliche Werte erhält wie die von mir und von Gehrecke bestimmten. Einige auf die Interpretation der Versuche bezüglichen Bemerkungen erscheinen mir dagegen nicht ganz zutreffend, auch glaube ich, daß der Verfasser der Gasabsorption an den Wänden eine zu große Bedeutung beimißt.

Drucke, bis Atmosphärendruck erstreckt, und in welcher wegen des geringen Durchmessers des wärmeabgebenden Drahtes der Einfluß der in Rede stehenden Erscheinungen noch viel ausgeprägter ist als in ähnlichen früheren Versuchen Schleiermachers. Er stellt seine Versuche durch eine Formel von der Gestalt:

$$Q = Q_{\infty}[1 - e^{-\alpha p/Q_{\infty}}]$$

dar, welche jedoch in keinerlei Weise begründet ist und welche sich auch mit Ausnahme der großen Verdünnungen, wo die Wärmeabgabe Q dem Drucke p proportional ist, den Versuchen sehr schlecht anschließt. Es wäre wohl naheliegend gewesen, statt dessen die rationelle, von mir für den Fall koaxialer Zylinder aus Bedingung (1) abgeleitete Formel anzuwenden:

$$(3) \quad Q = \frac{\kappa}{r \left[\log \frac{R}{r} + \frac{\alpha}{p} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r} \right) \right]}$$

deren Gültigkeit wenigstens für nicht allzugroße Verdünnungen erwiesen ist. Aus dem Verhältnis der Werte Q , die bei zwei verschiedenen Drucken beobachtet werden, kann α berechnet werden. So erhält man unter der Annahme: $\alpha = 105.5$ (C. G. S.) die in der nachstehenden Tabelle in der zweiten Reihe angeführten Werte, während die erste Reihe die beobachteten, die dritte die nach Knudsen berechneten Werte des Verhältnisses (Q/p) 10^6 angibt. Außerdem sind zur Orientierung die Gasdrucke (in Millimeter Quecksilber) angeführt.

p (mm)	760	378	97	50	26	10	4.7	2.4	0.81	0.79	0.71	0.64
$\frac{Q}{p} 10^6$ {												
beob.	0.220	0.418	1.48	1.83	2.40	3.13	3.48	3.64	3.73	3.76	3.76	3.76
ber. S.	0.220	0.424	0.75	1.85	2.45	3.12	3.44	3.61	3.74	3.74	3.74	3.74
ber. K.	0.224	0.449	1.56	2.28	2.87	3.40	3.40	3.75	3.76	3.76	3.76	3.76

Für große Verdünnungen ist die Übereinstimmung beider Formeln fast vollkommen, bei mittleren Drucken schließt sich unsere Formel, im Gegensatz zur Knudsen'schen, den Beobachtungen ganz vortrefflich an, nur der Wert bei 97 mm fällt so vollständig heraus, daß man wohl vermuten darf, es sei da ein Ablese- oder

Schreibfehler unterlaufen. Für den Temperatursprung-Koeffizienten γ erhält man einen Wert, der etwas kleiner ist als der von mir für Glas gefundene, aber fast identisch mit der von Gehreke für Silber erhaltenen Zahl, nämlich

$$\gamma = 0.000104 \left(\frac{760}{p} \right) \text{ cm.}$$

Ich bin nicht etwa der Ansicht, daß die obige Temperatursprungformel für den Fall zylindrischer Flächen streng richtig ist, insbesondere was den Grenzfall großer Verdünnungen anbelangt; aber wenn es sich um einen so großen Druckbereich handelt, wird es nicht leicht sein, eine bessere zu finden. Es zeigt sich eben hier, wie auch in anderen Fällen, daß die Temperatursprungformel auch weit außerhalb ihres ursprünglichen Ableitungsbereiches angenähert anwendbar bleiben, wogegen Knudsen's empirische Formel vollständig verfehlt ist.

Theorie des Temperatursprunges.

Was nun die Theorie dieser Erscheinungen anbelangt, so habe ich dieselbe in zweifacher Form entwickelt, einmal ¹⁾ auf Grund der „alten“, auf die Voraussetzung von Kugel-Molekülen und den Begriff der mittleren Weglänge basierten Methode, das andere Mal ²⁾ auf Grund der exakten, von Maxwell eingeführten Berechnungsweise, welche die Gültigkeit des Maxwell'schen Kraftgesetzes voraussetzt.

Es ergab sich, daß der Temperatursprung nicht nur von der Modifizierung der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle herührt, welche durch Anwesenheit der festen Wand hervorgerufen ist, sondern insbesondere davon, daß zwischen Wand und den darauf prallenden Molekülen nur ein unvollkommener Wärmeausgleich stattfindet. Dieser letztere Umstand, welcher beim Wasserstoff besonders ins Gewicht fällt, wurde (in der ersten Arbeit) mittels der Annahme (A) in die Rechnung eingeführt, daß die Temperatur der von der Wand ausgesendeten Moleküle ϑ der

Formel genüge:

$$(4) \quad \vartheta - \theta_0 = \beta(\theta_M - \theta_0),$$

wo θ_0 die Temperatur der Wand, θ_M die mittlere Temperatur der an die Wand prallenden Moleküle bezeichnet. Wird dieselbe in der Form geschrieben:

$$\theta_M - \vartheta = (1 - \beta)(\theta_M - \theta_0),$$

oder bei Einführung des mittleren Geschwindigkeitsquadrates

$$c_1^2 - c_2^2 = a(c_1^2 - c_2^2),$$

so sieht man, daß sie mit der jetzt von Knudsen zur Grundlage seiner Berechnungen gemachten Annahme identisch ist und daß $1 - \beta = a$ die jetzt von Knudsen „Akkomodationskoeffizient“ genannte Größe bedeutet. Statt dessen scheint mir allerdings die Bezeichnung „Ausgleichskoeffizient“ zutreffender.

Bei der zweiten Berechnungsmethode habe ich dagegen jenen Umstand in analoger Weise berücksichtigt, wie Maxwell dies bei Berechnung der Gleitungserscheinungen tat ¹⁾; nämlich mittels der Annahme (B): daß der Bruchteil f der Wand vollständig „absorbierend und zerstreud“, der Bruchteil $(1 - f)$ vollständig reflektierend wirke. Die vom ersten ausgesandten Moleküle besitzen normale Geschwindigkeitsverteilung, entsprechend der Wandtemperatur, die „reflektierten“ Moleküle ändern durch das Anprallen weder ihre Temperatur noch Geschwindigkeitsverteilung. Auf die hieraus entwickelte Formel

$$(5) \quad \gamma = \frac{2 - f}{f} \frac{1}{15} \frac{\sqrt{2\pi\mu}}{\sqrt{p\varrho}}$$

werden wir noch zurückkommen und werden auch die Berechtigung der Annahmen (A) und (B) noch eingehender diskutieren.

Beide Berechnungsmethoden ergaben formell analoge, aber quantitativ verschiedene Resultate; auf den Unterschied der Zahlenkoeffizienten und die Vergleichung derselben mit den experimentell ermittelten Werten ging ich nicht näher ein, angesichts der Mängel, welche sämtlichen bisherigen gastheoretischen Untersuchungen

¹⁾ J. Cl. Maxwell. Phil. Trans. 170, p. 231, 1879. Siehe auch Smoluchowski, Bull. Ac. d. Sc. de Cracovie A. 1910, p. 295. [p. 134 du présent Volume Ed.]

¹⁾ Sitzgsber. Wien. Ak. 107, 304, 1898. [Vol. I. p. 113. Ed.]

²⁾ Sitzgsber. Wien. Ak. 108, 19, 1899. [Vol. I. p. 199. Ed.]

gen über Wärmeleitung anhaften: einerseits der inneren Widersprüche der „alten“ Methode, andererseits der allzu speziellen und in der Natur wohl nicht erfüllten Voraussetzung des Maxwell'schen Kraftgesetzes.

Wärmeübertragung zwischen parallelen Platten bei großen Verdünnungen.

Die Theorie wird wesentlich vereinfacht, wenn das Gas so verdünnt ist, daß die mittlere Weglänge groß ist im Vergleich zu den Dimensionen des Gasraumes. Denn in diesem Falle kann man von den gegenseitigen Zusammenstößen der Moleküle untereinander und von der sonst durch das Temperaturgefälle erzeugten Modifikation des Maxwell'schen Geschwindigkeitsgesetzes ganz absehen, was zeigt, daß die Resultate in diesem Grenzfalle von der speziellen Annahme eines Molekularkraftgesetzes unabhängig werden.

In der ersten jener Arbeiten ¹⁾ hatte ich schon darauf aufmerksam gemacht, daß dann die vom Gase übertragene Wärmemenge dem Druck proportional ²⁾ und von dem Plattenabstand unabhängig sein muß, und habe die Größenordnung derselben mittels einer genäherten Überschlagsrechnung (ohne Berücksichtigung des Maxwell'schen Geschwindigkeits-Verteilungsgesetzes) bestimmt, und zwar zu

$$(6) \quad Q = \frac{a}{2-a} \frac{qcs}{6},$$

wo q die Gasdichte, s die spezifische Wärme bei konstantem Volum, c die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat bezeichnet.

Eine genauere Berechnung ³⁾ erfordert die Einführung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes, was den etwas größeren Wert

$$(7) \quad Q = \frac{a}{2-a} \frac{qcs}{\sqrt{6\pi}}$$

¹⁾ Sitzgsber. Wien. Ak., 107, p. 327, 1898. [Vol. I. p. 113. Ed.]

²⁾ Gelegentliche Bestätigung in einigen Versuchen von mir (Ann. d. Phys. 64, p. 126, 1898. [Vol. I. p. 83. Ed.] und Bull. Int. Ac. d. Sc. Crac. A, 1910, p. 152 [p. 78 du présent Volume. Ed.]) und von Brush, Phil. Mag., 45, p. 31, 1898.

³⁾ Siehe Smoluchowski, Bull. Ac. d. Sc. de Cracovie, A, p. 308, 1910; Phil. Mag. 21, p. 11, 1911 [p. 134 du présent Volume. Ed.]

ergibt (siehe Knudsen's Ausdruck für E_A p. 604). Dabei ist jedoch in üblicher Weise (siehe Boltzmann's Gastheorie I, p. 86) nur das Hindurchdiffundieren der „wärmeren“ und der „kälteren“ Moleküle berücksichtigt, nicht aber der Zusammenhang der Temperatur mit der Geschwindigkeit derselben. Dies ist allerdings ein Mangel; aber soweit mehratomige Gase in Betracht kommen, läßt er sich nicht beheben, solange wir nicht wissen, inwieweit an der Wärmeleitung nur die lebendige Kraft der Progressivbewegung oder auch die intramolekulare Energie Anteil nimmt.

Handelt es sich um einatomige Moleküle, so ist dieser Übelstand allerdings leicht zu beseitigen, da dann der gesamte Wärmeinhalt auf bloß progressiver Bewegung beruht; man erhält dann mittels geringer Abänderung der früheren Berechnung den von Knudsen angegebenen Wert, (2) und (8) a. a. O.,

$$(8) \quad Q = \frac{a}{2-a} \frac{5}{8} \frac{qcs}{\sqrt{6\pi}}.$$

Dieser Ausdruck ist aber implizite als Grenzfalle für ein großes γ schon in den von mir berechneten Formeln (5) und (2) enthalten, wovon man sich sofort durch Substituierung der Maxwell'schen Relation:

$$\kappa = \frac{5}{8} s\mu = \frac{15}{4} E\mu$$

überzeugt, nur daß der Koeffizient

$$\frac{f}{2-f} \text{ durch } \frac{a}{2-a}$$

ersetzt ist. Man könnte von vornherein Bedenken hegen, ob es erlaubt ist, jene Formeln auf große Verdünnungen auszudehnen, da der Begriff des Temperatursprunges für den Fall eingeführt wurde, daß die mittlere Weglänge klein ist im Verhältnis zu den Gefäßdimensionen. Doch bemerken wir, daß Maxwell's Theorie überhaupt den Begriff der mittleren Weglänge nicht anerkennt, und daß die Voraussetzungen jener Berechnungsweise, welche bei höherem Druck nur angenähert gelten mögen, bei großen Verdünnungen im Falle planparalleler Platten strenge zutreffen. Im Falle anders gestalteter Oberflächen wird dagegen die räumliche Geschwindigkeitsverteilung modifiziert und jene Ableitung verliert ihre genaue Gültigkeit.

Was nun mehratomige Gase anbelangt, so berechnet Knudsen die übertragene Wärme so (pp. 603—607), daß er für den Teil der spezifischen Wärme, welcher der Progressivbewegung der Moleküle entspricht, die Formel (8) und für den Rest die Formel (7) annimmt. Das ist eine willkürliche und, wie mir scheint, durchaus unwahrscheinliche Annahme, denn sie involviert die Voraussetzungen: *a*) daß die beiden Energiearten einander gar nicht beeinflussen, während im allgemeinen doch ein teilweiser Ausgleich stattfindet, also schnellere Moleküle im Mittel auch etwas größere intramolekulare Energie besitzen dürften; *b*) daß die Ausgleichskoeffizienten für beide Energiearten gleich sind, während sie für die zweite kleiner sein dürften als für die erstere. Knudsen glaubt die in dieser Weise errechnete Formel experimentell erwiesen zu haben, doch werde ich zeigen, daß dies auf einem Irrtum beruht.

Annahmen über unvollständigen Wärme-Ausgleich.

Untersuchen wir nun näher die beiden auf den Wärmeausgleich bezüglichen Alternativ-Annahmen (*A*) und (*B*). Auf den ersten Blick scheint es, als ob dieselben gleichwertig wären, da beide für den Fall unvollkommenen Wärmeausgleichs den Wert

$$\varepsilon_{11} = \frac{a}{2-a} \varepsilon = \frac{f}{2-f} \varepsilon$$

(nach Knudsen's Bezeichnungsweise) ergeben, wenn ε die im Falle vollkommenen Wärmeausgleichs übertragene Wärmemenge bezeichnet. Tatsächlich läßt sich leicht zeigen, daß auch unter der Annahme (*B*) das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der von der Wand ausgesandten Moleküle die für die Annahme (*A*) charakteristische Gleichung erfüllt. Aber in Wirklichkeit besteht ein erheblicher Unterschied, der sich in folgender Weise präzisieren läßt:

Annahme (*A*): Die von der Wand ausgesendeten Moleküle besitzen normale Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung, mit gleicher Bewegungswahrscheinlichkeit nach allen Richtungen des Raumes, selbst wenn dies bei den aufprallenden nicht der Fall ist. Dabei gilt aber auf jeden Fall für die mittleren Geschwindigkeitsquadrate der aufprallenden Moleküle c_1^2 und der ausgesendeten c_2^2 die Gleichung

$$(9) \quad c_1^2 - c_2^2 = a(c_1^2 - c_2^2),$$

wo c_2^2 das der Wandtemperatur entsprechende Geschwindigkeitsquadrat bezeichnet. Dabei sind die Mittelwerte in der Bedeutung von Durchschnittswerten über die pro Zeiteinheit einfallenden oder ausgesendeten Moleküle zu verstehen.

Annahme (*B*): Die ausgesendeten Moleküle bestehen aus zwei voneinander unabhängigen Gruppen, von denen die eine, dem Bruchteil f der Wand entsprechende, das normale Verteilungsgesetz mit einer der Wandtemperatur-entsprechenden mittleren Geschwindigkeit befolgt, während die andere, vom Bruchteil $1-f$ der Wand reflektierte, dieselben Geschwindigkeiten besitzt, wie dies bei den einfallenden Molekülen der Fall war. Dann ist also der Wert c_2^2 ein Mittel aus den zwei für diese Gruppen geltenden Zahlen, was infolge der Konstanz des Produktes nc wiederum die Gleichung (9), aber mit Ersetzung von a durch f , ergibt. Nur besteht der Unterschied, daß nun die Geschwindigkeit der ausgesendeten Moleküle in verschiedenen Richtungen verschieden sein kann, nämlich dann, wenn dies bei den einfallenden der Fall ist.

Die Annahme (*B*) besitzt den Vorzug, daß sie den Vorgang auf einen einfachen und anschaulichen Mechanismus zurückführt, indem die Wand gleichsam mit einem aus spiegelnden Streifen bestehenden Gitter identifiziert wird; aber (*A*) erscheint insofern besser begründet, als Warburg's Versuche über Gleitung von Wasserstoff und Knudsen's Versuche über Transpiration einen der Einheit nahen Wert von f wahrscheinlich machen, während schon meine früheren Versuche über Wärmeleitung sich nur durch einen kleinen Wert von f für Wasserstoff erklären lassen. Man müßte somit verschiedene Werte von f für mechanische und thermische Vorgänge einführen, dürfte also (*B*) nicht als Beschreibung des wirklichen Vorganges, sondern höchstens als Hilfsmittel zur einfachen mathematischen Formulierung der gewiß sehr komplizierten Vorgänge an festen Oberflächen auffassen.

Deshalb erscheint mir auch Knudsen's Bezeichnungsweise der thermisch vollkommen ausgleichenden Körper (mit $f=1$) als „rauhe“ Körper bedenklich, da sie eine Verwechslung mit mechanischer Rauheit nahelegt. Diese zwei Größen sind gewiß einigermaßen verwandt, aber durchaus nicht identisch.

Auch die Annahme *A* läßt sich einigermaßen anschaulich machen: die Einführung des Koeffizienten a hat dieselbe Wirkung, wie wenn die festen Wände mit einer dünnen, schlecht leitenden

Schichte bedeckt wären. Denn die der Oberfläche derselben zugeführte Wärme

$$\frac{4}{3} \frac{n_1 c_1^3}{\sqrt{6\pi}}$$

müßte gleich sein der Summe der abgegebenen

$$\frac{4}{3} \frac{n_2 c_2^3}{\sqrt{6\pi}}$$

und der durch die Schichte hindurchgeleiteten:

$$\alpha(c_2^3 - c_1^3)$$

(wo α ein Proportionalitätsfaktor ist), was wieder eine Gleichung der Form (9) ergibt. Dies Bild hat aber wohl keine reelle Bedeutung; die Konstanz des Wertes α würde erfordern, daß die Leitfähigkeit jener Schichte proportional dem Wert nc , also proportional der Gasdichte variiert.

Die praktischen Folgerungen aus den beiden obigen Annahmen sind, wie gesagt, im Falle planparalleler Platten gleichwertig, aber wir bemerken, daß in gewissen anderen Fällen (A) und (B) zu verschiedenen Resultaten führen, und diese können zur Entscheidung dienen.

Entscheidung zwischen (A) und (B) auf Grund des Wärmeüberganges zwischen Zylinderflächen.

Unter der Annahme (B) ist es leicht, ohne Rechnung einzusehen, daß die von einem Zylinder an einen äußeren koaxialen Hohlzylinder übertragene Wärmemenge von dem Radius des letzteren ganz unabhängig sein muß, wie wenn es sich um Strahlung handeln würde. Dieselbe wird daher auch durch den Wert ϵ_{11} [Formel (8)] bestimmt sein, da man im Falle verschwindend kleiner Schichtdicke auf den Fall ebener Platten zurückkommen muß.

Wird dagegen Annahme (A) zur Grundlage gewählt, so gestaltet sich die Rechnung folgendermaßen: Es seien θ'_1 und θ'_2 die Temperaturen des äußeren und des inneren Zylinders, θ_1 und θ_2 die Temperaturen (oder mittleren Geschwindigkeitsquadrate) der von der Oberfläche des äußeren resp. des inneren Zylinders ausgesendeten Moleküle.

Dann stammen alle auf den inneren Zylinder aufprallenden Moleküle von der Oberfläche des äußeren, besitzen also die Temperatur θ_1 und Gleichung (9) ergibt:

$$(10) \quad \theta_1 - \theta_2 = a(\theta_1 - \theta'_2).$$

Dagegen setzen sich die auf die Oberfläche des äußeren Zylinders auffallenden Moleküle aus solchen zusammen, welche vom inneren Zylinder ausgestrahlt werden, und teilweise auch aus solchen, welche von anderen Teilen des äußeren Zylinders herrühren. Ihre mittlere Temperatur θ'_2 , welche man infolge der Gültigkeit des Kosinusesatzes für die Molekularstrahlung und der Konstanz der Stoßzahl¹⁾ leicht erhält:

$$(11) \quad \theta'_2 = \frac{1}{\pi} \int \theta \cos \varphi d\omega$$

$$(12) \quad = \frac{r}{R} \theta_2 + \left(1 - \frac{r}{R}\right) \theta_1$$

genügt der Grundgleichung:

$$(13) \quad \theta'_2 - \theta_1 = a(\theta'_2 - \theta'_1).$$

Aus diesen drei Gleichungen folgt:

$$\theta_2 - \theta_1 = \frac{a(\theta'_2 - \theta'_1)}{1 + \frac{r}{R}(1 - a)}$$

und die von der Flächeneinheit des inneren Zylinders zum äußeren pro Temperaturgrad übergeführte Wärmemenge ergibt sich schließlich zu

$$(14) \quad \epsilon_{12} = \frac{4}{3} \frac{qcs}{\sqrt{6\pi}} \frac{a}{1 + \frac{r}{R}(1 - a)}.$$

Wird hierin R beinahe gleich r gesetzt, so erhält man tatsächlich

¹⁾ Siehe: J. Cl. Maxwell, Scientific Papers II. p. 705; M. Knudsen, Ann. d. Phys. 28, p. 105, 1909; M. Smoluchowski, Bull. Int. Ac. d. Sc. de Cracovie 1910, p. 295 [p. 134 du présent Volume. Ed.]. Das Kosinusesatz gilt sicher nur annähernd, daher sind auch alle diese Rechnungen nur gültig, insofern der Koeffizient f (für mechanische Vorgänge) gleich Eins gesetzt werden kann.

den für parallele Platten abgeleiteten Wert (8); für $R = \infty$ dagegen gibt dies die von einem Zylinder im freien Raum abgegebene Wärme, falls der Durchmesser des ersteren klein ist im Verhältnis zur mittleren Weglänge. Ebenso läßt sich in Übereinstimmung mit Knudsen leicht zeigen, daß allgemein Körper von beliebiger Gestalt, aber nur insofern ihre Oberfläche überall konvex ist, und falls sie klein sind im Verhältnis zur Weglänge, eine Wärmemenge

$$(15) \quad \epsilon_{100} = a\epsilon = \frac{a\varrho cs}{\sqrt{6\pi}}$$

pro Flächeneinheit abgeben müssen. Allgemein sieht man, daß im Falle unvollkommenen Wärmeausgleichs die von einem gegebenen Zylinder abgegebene Wärme mit wachsendem Durchmesser des umgebenden Gefäßes zunehmen muß. Dies ist tatsächlich in einem Versuche von Knudsen beobachtet worden (a. a. O., pp. 615–621) und auch schon in meinen alten Versuchen vom Jahre 1897 finden sich einige Zahlen, welche dies erweisen¹⁾. Diese Versuche scheinen also tatsächlich eine Entscheidung für die Hypothese (B) und gegen die Annahme (A) zu liefern, ein recht bemerkenswertes Resultat, dessen Erhärtung durch weitere Versuche gewiß wünschenswert ist.

Kritik der Knudsen'schen Theorie.

In quantitativer Beziehung ist unsere Formel, welche in Knudsen's Bezeichnungsweise

$$\epsilon_{100} = \frac{a}{1 + \frac{r}{R}(1 - a)} \epsilon$$

zu schreiben ist, von der von letzterem abgeleiteten Formel (11) p. 613 a. a. O. ganz verschieden. Daß aber unsere Formel richtig ist, beweist man leicht auch mittels einer indirekten, aber noch einfacheren Ableitung derselben. Offenbar muß nämlich der innere

¹⁾ Ann. d. Phys. 64, pp. 125 und 126, 1898. Vergl. z. B. Wasserstoff bei 0.0139 und 0.0137 mm Druck. Nebstbei bemerkt, ergibt auch Formel (3) ein analoges, obwohl quantitativ verschiedenes Resultat, doch ist dieselbe für so niedrige Drucke nicht mehr genau gültig.

Zylinder soviel Wärme verlieren wie der äußere gewinnt, daher muß die Relation bestehen:

$$2\pi r(\theta_1 - \theta_2) = 2\pi R(\theta_1 - \theta_2''),$$

welche zusammen mit den Gleichungen (10) und (12) ebenfalls (13) ergibt.

Knudsen's Berechnungsweise ist mir nicht recht verständlich, die dabei verwendete Art der Zerlegung in einzelne Molekülkategorien, auf welche die Gleichung (9) einzeln angewendet wird, setzt unter anderem stillschweigend voraus, daß die Moleküle nicht aus einer Kategorie in die andere übergehen können, was offenbar unrichtig ist.

Der Unterschied ist recht erheblich, denn wird unsere Formel behufs Berechnung der Koeffizienten a und ϵ auf die zwei Versuche Knudsen's mit verschiedenem R angewendet, so ergibt sich der Ausgleichs-Koeffizient für Wasserstoff an Glas zu $a = 0.32$, während Knudsen den Wert 0.26 berechnet, und für die Wärmeübertragung zwischen vollkommen ausgleichenden Platten ($a = 1$) folgt für Wasserstoff $\epsilon = 8.85$ im Gegensatz zu Knudsen's Wert 11.1, welchen er als Bestätigung der von ihm abgeleiteten theoretischen Formel (4) p. 606 a. a. O. ansieht.

Der durch unsere Berechnung gelieferte Wert von ϵ würde beweisen, daß fast ausschließlich die translatorische kinetische Energie in Betracht kommt und die intramolekulare ohne Einfluß ist. Als Begründung eines solchen Schlusses ist jener Versuch wohl kaum ausreichend, aber jedenfalls sehen wir, daß von einer Bestätigung der Knudsen'schen Theorie keine Rede sein kann. Die Versuche mit dem Wollaston-Draht geben auch nach Knudsen keinen Beweis, da die Oberfläche desselben nicht genau bestimmt werden konnte, und man muß auch hinzufügen: da der Wert von a , der für jede Oberfläche individuell verschieden sein kann, erst zu bestimmen wäre. Somit verlieren natürlich auch die im Abschnitt 9, pp. 644–650 abgeleiteten absoluten Werte der Ausgleichs-Koeffizienten verschiedenartiger Oberflächen¹⁾ und Gase ihre Berechtigung und ebenso die auf Wärmeleitung bei höherem Gasdruck

¹⁾ Die Tatsache, daß der Ausgleich an einer blanken Platinfläche viel unvollkommener ist, als an einer mit Platinschwarz bedeckten, bleibt natürlich bestehen. Die individuellen Verschiedenheiten verschiedener Flächen gehen schon

bezüglichen Überlegungen (Abschnitt 10). Letztere sind auch abgesehen hievon durchaus fehlerhaft und irreführend, denn sie verdunkeln gerade den für Wärmeleitung bei höherem Druck wesentlichen Umstand: daß hierbei das normale Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz eine Modifikation erleidet und daß diese bei dem Leitungsvorgange wesentlich beteiligt ist.

Die Formel (14) a. a. O. ist somit nicht einmal als rationelle Annäherungsformel anzuerkennen, umso mehr da sie die ebenfalls unrichtige Formel von O. E. Meyer für den Zähigkeitskoeffizienten zur Grundlage hat. Die Haltlosigkeit dieser Überlegungen Knudsen's ersieht man schon daraus, daß in denselben von der Art der Wechselwirkung der Moleküle gar nicht die Rede ist, da überhaupt die Zusammenstöße nicht in Betracht kommen, während bekanntlich die Wärmeleitung hievon wesentlich abhängt; dasselbe gilt auch von dem bezüglich des Temperatursprungs Gesagten.

Es handelt sich hier überall um denselben, leider allerdings durch O. E. Meyer's Buch weit verbreiteten Fehler, auf welchen ich schon bei Gelegenheit anderer Arbeiten Knudsen's¹⁾ hingewiesen habe.

Wärmeübertragung durch mehratomige Gase.

Wir sehen somit, daß die von Knudsen betreffs der Anteilnahme der intramolekularen Energie eingeführte Hypothese nicht nur willkürlich ist, sondern daß seine eigenen Versuche bei richtiger Berechnung dagegen sprechen. Die Frage nach der Beteiligung der beiden Energiearten tritt ja auch bei gewöhnlicher Wärmeleitung auf, ist aber bisher unaufgeklärt. Bekanntlich hat Boltzmann auf Grund der empirischen Relativwerte der Wärmeleitung verschiedener Gase bemerkt, daß dabei außer dem Bruchteil der spezifischen Wärme, welcher der translatorischen Energie entspricht, im Betrage von: $\frac{2}{3}(k-1)c_v$, nur noch $\frac{2}{3}$ der intramolekularen Energie mitzuwirken scheinen. Dagegen vertritt O. E.

aus meinen Versuchen mit Glas, Nickel, Gold hervor. Fraglich bleibt dabei, inwieweit die chemische Substanz oder zufällige Verschiedenheiten der Oberflächenbeschaffenheit maßgebend waren.

¹⁾ Smoluchowski, Bull. Acad. d. Sc. de Cracovie, A, 1910, p. 295. Ann. d. Phys. 63, p. 1559, 1910. [p. 134 du présent Volume. Ed.].

Meyer in der zweiten Auflage seiner Gastheorie, § 105, die Ansicht, daß beide Energiearten einander proportional sein müssen und daher auch hier in gleicher Weise mitwirken müssen. Abgesehen von der mangelhaften experimentellen Bestätigung ist aber die Begründung dieser Ansicht durch O. E. Meyer nicht stichhaltig, da das Maxwell'sche Gesetz der gleichmäßigen Energieverteilung auf alle Freiheitsgrade und analoge Überlegungen von Clausius sich nur auf ein im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches Gas beziehen. Andererseits kann man offenbar Boltzmann's Bemerkung, welche auf Grund der wenigen damals bekannten und noch recht mangelhaften Bestimmungen des Leitvermögens basiert war, nicht als ein allgemeines Gesetz auffassen. Spätere Bestimmungen, z. B. für Argon, stimmen auch gar nicht mit jener Regel. Ebensowenig ist aber auch Knudsen's Regel, wonach der Bruchteil

$$\frac{c_p + c_r}{c_p - c_v}$$

maßgebend wäre, theoretisch oder experimentell begründet.

Es scheint mir, daß es überhaupt in dieser Beziehung keine solche allgemeine Regel geben kann, welche jene Größen als Funktionen von c_p und c_v bestimmen ließe. Denn stellen wir uns z. B. nach Boltzmann's Theorie zweiatomige Moleküle als Rotationsellipsoide vor, so ist der Wert $k=1.4$ von dem Achsenverhältnis der letzteren unabhängig, während die Ausgleichungsgeschwindigkeit der rotatorischen und translatorischen Energie solcher Moleküle offenbar von dem Achsenverhältnis abhängen muß, und zwar voraussichtlich desto kleiner sein wird, je mehr die Ellipsoide sich der Kugelgestalt nähern. Es dürfte somit bei der Wärmeleitung außer den beiden spezifischen Wärmen noch eine spezielle, vom Molekülbau abhängige Konstante (Relaxationszeit) ins Spiel kommen, über welche einstweilen nichts bekannt ist.

Dieselben Schwierigkeiten treten bei den Erscheinungen des Temperatursprungs und der Wärmeübertragung durch stark verdünnte Gase auf. Es ist nach Analogie des eben Besprochenen sehr wahrscheinlich, daß der Ausgleichs-Koeffizient für die intramolekulare Energie geringer ist, als für die Energie der Progressiv-Bewegung. Außerdem wissen wir aber nicht, ob die schnelleren Moleküle auch größere intramolekulare Energie besitzen, oder ob

letztere ganz unabhängig von der translatorischen Energie verteilt ist, ob also für dieselbe die zur Formel (7) oder (8) führende Rechnung gilt.

Wahrscheinlich dürfte die Wahrheit in der Mitte liegen, so daß tatsächlich für mehratomige Gase an Stelle von (7) eine Formel mit drei unbekannten Konstanten a_1 , a_2 , β (wobei $0 < \beta < \frac{1}{2}$) zu setzen wäre:

$$(16) \quad \epsilon_{11} = \frac{qcs}{\sqrt{6\pi}} \left[2(k-1) \frac{a_1}{2-a_1} + (1+\beta) \frac{5-3k}{3} \frac{a_2}{2-a_2} \right].$$

Wenn $\beta = 0$ wäre, was vielleicht angenähert zutrifft, ließen sich die Werte der Ausgleichs-Koeffizienten a_1 , a_2 durch Versuche über Wärmeübertragung zwischen koaxialen Zylindern einzeln bestimmen, da dann anstatt (14) eine Formel von der Gestalt:

$$(17) \quad \epsilon_{11} = \frac{qcs}{\sqrt{6\pi}} \left[2(k-1) \frac{a_1}{1 + \frac{r}{R}(1-a_1)} + \frac{5-3k}{3} \frac{a_2}{1 + \frac{r}{R}(1-a_2)} \right]$$

gelten würde, welche durch Veränderung von R die separate Berechnung derselben ermöglicht¹⁾.

Alle diese Komplikationen fallen bei den einatomigen Gasen fort, für diese sind die Formeln (8) und (14) streng gültig und daher kann man sich von einer Untersuchung derselben am ehesten eine Aufklärung über die Erscheinungen des Wärme-Ausgleichs versprechen. Von vornherein kann man aus rein mechanischen Gründen²⁾ einen desto unvollkommenen Ausgleich der kinetischen Energie erwarten, je größer der Unterschied der Massen der zusammenstreffenden Moleküle ist, womit der geringe Wert von a für Wasserstoff und die relativen Werte (nach Soddy und Berry) für Helium, Neon und Argon übereinstimmen. Theoretische Spekulationen über diese Erscheinung werden allerdings dadurch erschwert, daß wir nicht wissen, inwieweit dabei auch absorbierte Gasschichten, Oxydschichten etc. wirksam sein mögen.

¹⁾ Ähnliche Umstände kommen auch beim Temperatursprung in Betracht und können da auch eine scheinbare Abhängigkeit von der Schichtdicke und vom Gasdruck für mehratomige Gase bedingen.

²⁾ Siehe Smoluchowski, Sitzgsber. Wien. Ak., 107, p. 323, 1898. [Vol. I, p. 113. Ed.]

Temperaturabhängigkeit des Ausgleichs-Koeffizienten.

Eine wichtige Frage ist die nach dem Einfluß der Temperatur auf den Ausgleichs-Koeffizienten. Von vornherein läßt sich hierüber nichts aussagen, solange man keine nähere Kenntnis vom Mechanismus des Ausgleichsvorganges besitzt. Aus den Versuchen Knudsen's a. a. O., pp. 621—635, würde folgen, daß jener Koeffizient von der Temperatur der festen Wand unabhängig ist, aber mit Abnahme der Temperatur, d. i. der-Geschwindigkeit der auf fallenden Moleküle etwas größer wird.

Dann wäre also der Koeffizient a nur ein Mittelwert über die verschiedenen nach Maxwell's Gesetz verteilten Geschwindigkeiten der einfallenden Moleküle. Überhaupt läßt sich die Form der Gleichung (9) zwar für eine gewisse Geschwindigkeit v_z der einfallenden Moleküle mit der Annahme, daß a eine Funktion von v_z sei, vereinigen, aber dann kann für die Mittelwerte eine Gleichung von jener Form überhaupt nicht streng richtig sein, und müßte sich bei formeller Aufrechterhaltung derselben der Koeffizient a als auch von der Temperatur der festen Wand abhängig herausstellen. Einstweilen sind wohl Knudsen's und Soddy's und Berry's Beobachtungen noch nicht genügend, um über diese Temperaturabhängigkeit, welche die Berechnungen für größere Temperatur-Differenzen erheblich komplizieren würde, endgültig zu entscheiden.

Revision der Theorie des »absoluten Manometers«.

Endlich möchte ich bemerken, daß der Ausgleichs-Koeffizient auch bei Berechnung der durch Temperaturunterschiede in verdünnten Gasen hervorgerufenen Druckkräfte, also insbesondere in der Theorie des Knudsen'schen absoluten Manometers¹⁾ berücksichtigt werden muß.

Legt man dieser Erscheinung die Annahme (B) zu Grunde, so erhält man, wie ich unlängst gezeigt habe²⁾, auch im Falle un-

¹⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. 32, p. 809, 1910.

²⁾ M. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 34, p. 182, 1911 [page 152 du présent Volume. Ed.]. Knudsen's Erwiderung, Ann. d. Phys. 34, p. 823, 1911, zeigt, daß er meine Bemerkung mißverstanden hat. Das weiß ich wohl,

vollkommenen Wärme-Ausgleichs für den molekularen Überdruck, der auf eine Platte von der Temperatur θ_1 ausgeübt wird, welche einerseits einer gleichtemperierten Wand, andererseits einer Wand von der Temperatur θ_2 gegenübersteht, die Knudsen'sche Formel:

$$(18) \quad P = \frac{p}{2} \left[\sqrt{\frac{\theta_1}{\theta_2}} - 1 \right]$$

worin p den im gleichtemperierten Raum gemessenen Gasdruck bezeichnet. Wird dagegen, wie in dem Vorhergegangenen, die Hypothese (A) angenommen, so erscheint diese Formel nur als Näherungswert. Der Überdruck P ergibt sich nämlich (wie in jenem Falle) zu

$$P = \frac{m}{3} (n_1 c_1^2 + n_2 c_2^2 - N C_2^2),$$

nur daß jetzt die Geschwindigkeiten c_1, c_2 nicht mit den Werten C_1, C_2 identisch sind, welche den Wandtemperaturen entsprechen, sondern mit diesen durch die Gleichungen verknüpft sind

$$c_1^2 - c_2^2 = a(c_1^2 - C_2^2) = a(C_1^2 - c_2^2),$$

aus welchen folgt

$$c_1 = C_2 \left[1 + \frac{1}{2-a} \frac{C_1^2 - C_2^2}{C_2^2} \right]^{1/2}$$

$$c_2 = C_2 \left[1 + \frac{1-a}{2-a} \frac{C_1^2 - C_2^2}{C_2^2} \right]^{1/2}$$

Nun muß die Stoßzahl überall gleich sein, also

$$n_1 c_1 = n_2 c_2 = \frac{1}{2} N C_2,$$

somit wird

$$P = \frac{Nm c^2}{3} \left[\frac{c_1 + c_2}{2} - C_2 \right],$$

daß die bewegliche Platte und die dieselbe außen umgebende Gasmasse gleiche Temperatur hatten; aber ich meine, daß es außerdem noch darauf ankommt, daß die Dimensionen dieses Gasraumes klein seien im Verhältnis zur mittleren Weglänge.

was durch Einsetzen der obigen Werte und Reihenentwicklung übergeht in:

$$(19) \quad P = \frac{p}{2} \left[\frac{C_1^2 - C_2^2}{2 C_2^2} - \frac{1}{8} \frac{1 + (1-a)^2}{(2-a)^2} \left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{C_2^2} \right)^2 \right] =$$

$$= \frac{p}{2} \left[\sqrt{\frac{\theta_1}{\theta_2}} - 1 + \frac{1-a}{4(2-a)^2} \left(\frac{\theta_1}{\theta_2} - 1 \right)^2 \right].$$

Es würde also die Formel (18) nur in dem Falle genau gelten, wenn der Ausgleichs-Koeffizient $a = 1$ ist, sonst ist eine Abweichung vorhanden, welche den Bruchteil

$$\frac{1}{2} \frac{1-a}{(2-a)^2} \left[\frac{\theta_1}{\theta_2} - 1 \right]$$

des Normalwertes beträgt.

Knudsen behauptet in seiner Arbeit (a. a. O.), daß die Formel (18) genau richtig sei und führt als experimentelle Belege zwei mit Platinplatten in atmosphärischer Luft ausgeführte Messungen, pp. 825 und 826, an, wobei der Temperaturunterschied $\theta_1 - \theta_2$ bis auf 340° stieg, und eine Messungsreihe in Quecksilberdampf p. 838, wo diese Größe den Wert 589° erreichte, ohne daß merkliche Abweichungen zu konstatieren waren. Mit der Ausgleichs-Hypothese ist dies nur vereinbar, wenn der Koeffizient a in diesen Fällen nahe gleich Eins ist. Nun ist derselbe aber für Wasserstoff sicher bedeutend kleiner, in der Tat weist die Messungsreihe Knudsen's, a. a. O., p. 831, schon bei $\theta_1 - \theta_2 = 71^\circ$ eine positive Abweichung von fast 5 Prozent auf, was mit obiger Formel (19) für einen Wert $a = \frac{1}{2}$ stimmen würde.

Ist aber der Ausgleichskoeffizient von der Temperatur abhängig oder ist er für die beiden Oberflächen verschieden, so kommt noch eine weitere Komplikation hinzu. Werden dann die Werte von a , welche für die Platten von der Temperatur θ_1 und θ_2 gelten, mit a_1 und a_2 bezeichnet, so ändert sich obige Berechnung in der Art, daß nun

$$c_1^2 - c_2^2 = a_2 (c_1^2 - C_2^2) = a_1 (C_1^2 - c_2^2)$$

gilt, und schließlich erhält man

$$(20) \quad P = \frac{p}{2} \left[1 + \frac{a_1 - a_2}{a_1 + a_2 - a_1 a_2} \right].$$

$$\left[\sqrt{\frac{\theta_1}{\theta_2}} - 1 + \frac{a_2(2 - a_1 - a_2)}{4(2 - a_2)(a_1 + a_2 - a_1 a_2)} \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1} \right)^2 \right].$$

Somit sehen wir, daß in diesem Falle selbst für geringe Temperaturdifferenzen noch ein von der Art der Oberfläche abhängiger Proportionalitäts-Faktor auftritt, daß somit das Knudsen'sche Manometer keine absoluten Werte liefert. Denselben Proportionalitätsfaktor

$$1 + \frac{f_1 - f_2}{f_1 + f_2 - f_1 f_2}$$

ergibt übrigens auch die Maxwell'sche Annahme (B) bei Voraussetzung eines Unterschiedes der beiden Werte von f , nur fällt in diesem Falle das bei größeren Temperaturdifferenzen auftretende Korrektionsglied fort

Zum Schlusse sei nur noch bemerkt, daß durch obige Kritik der Theorie Knudsen's durchaus nicht der Schein eines abfälligen Urteils über dessen Untersuchungen erweckt werden soll. Im Gegenteil, der Wert derselben, welcher in der experimentellen Präzision jener Arbeiten und der Anregung zu weiteren Forschungen in diesem Gebiet besteht, muß rückhaltslos anerkannt werden.

Zusammenfassung.

Im ganzen möchte ich somit unsere Kenntnisse dieser Phänomene, soweit sie derzeit gesichert zu sein scheinen, folgendermaßen kurz zusammenfassen:

1) Der Wärmeleitungs-Koeffizient idealer Gase ist vom Druck unabhängig. Den absoluten Wert desselben kann die kinetische Theorie nur der Größenordnung nach berechnen, solange das Kraftwirkungsgesetz und der Molekularbau unbekannt sind. Die Veränderung des Wärmeüberganges bei Verdünnung des Gases wird formell durch die Temperatursprung-Theorie durchaus befriedigend dargestellt.

2) Eine quantitativ genaue Theorie der Wärmeübertragung bei sehr niedrigen Drucken läßt sich derzeit nur für einatomige Gase entwickeln. Zuzufolge derselben ist die pro Flächeneinheit und Tem-

peraturgrad zwischen ebenen Platten übertragene Wärme im Falle vollständigen Wärme-Ausgleichs durch den aus meiner Temperatursprung-Theorie folgenden und von Knudsen direkt abgeleiteten Ausdruck gegeben:

$$\varepsilon = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{qcs}{6\pi}}.$$

3) Knudsen's Theorie für mehratomige Gase ist unhaltbar, ebenso wie dessen Theorie der Wärmeleitung bei höherem Druck.

4) Knudsen's Versuche bestätigen mit großer Präzision die schon lange vorausgesehene, aber bisher nur mangelhaft erwiesene Proportionalität der übertragenen Wärmemenge mit dem Druck (bei großer Verdünnung).

5) Um der Unvollkommenheit des Wärmeausgleichs zwischen einer festen Wand und den darauf prallenden Molekülen Rechnung zu tragen, waren von mir zwei Alternativhypothesen (A) und (B) aufgestellt, deren erstere, mit Knudsen's Annahme identische, durch dessen Versuche bestätigt zu sein scheint.

6) Die zwischen parallelen Platten übertragene Wärmemenge beträgt (zufolge beider Hypothesen): $\frac{a\varepsilon}{2-a}$; die von einem kleinen, allseits konvexen Körper abgegebene: $a\varepsilon$, die zwischen coaxialen Zylinderflächen übertragene (gemäß A):

$$\frac{a\varepsilon}{1 + \frac{r}{R}(1-a)}.$$

7) Daß der Wärmeausgleich besonders unvollständig im Wasserstoff ist, hat sich schon in meinen Versuchen herausgestellt, das selbe zeigen die Versuche von Soddy und Berry und von Knudsen. Es scheint sich die theoretische Regel annähernd zu bestätigen, daß der Wärmeausgleich (gegen Platin) desto unvollkommener ist, je kleiner das Molekulargewicht und je komplizierter der Bau des Moleküls ist.

Der Wärmeausgleich hängt auch von der Natur des festen Körpers ab, wie insbesondere die von Knudsen beobachtete Vergrößerung desselben infolge Bedeckung der Platinoberfläche mit Platinschwarz beweist. Die von letzterem angegebenen Absolutwerte von a sind jedoch nicht begründet.

8) Auch die bei Temperaturunterschieden in verdünnten Gasen auftretenden Druckkräfte (Radiometer, Knudsen's Manometer) hängen vom Ausgleichs-Koeffizienten ab. Hat derselbe nämlich an den das Gas begrenzenden festen Wänden ungleiche Werte, so gibt das Knudsen'sche Manometer keine absoluten Werte an. Auch bedarf die Knudsen'sche Formel einer Korrektur im Falle größerer Temperaturunterschiede.

XVI. BEMERKUNG ZU DER ARBEIT HRN. B. BAULE'S: »THEORETISCHE BEHANDLUNG DER ERSCHEINUNGEN IN VERDÜNNTEN GASEN«.

Annalen der Physik (4) Bd. 45, pp. 623—624. 1914.

In der unter obigem Titel in diesen Annalen ¹⁾ unlängst veröffentlichten Abhandlung bespricht Hr. Baule einige meiner Arbeiten über diesen Gegenstand, jedoch ist hierbei ein Mißverständnis unterlaufen, welches ich richtig stellen möchte.

Hr. Baule behauptet nämlich (pp. 147, 148, 166), daß ich die Konstanten β , bzw. f , welche für den Temperatursprung und für die Gleitung maßgebend sind, für identisch halte, und bekämpft die Richtigkeit dieser, angeblich von mir verfochtenen „alten Theorie“. Nun aber war ich im Gegenteil von Anfang an der Meinung, daß jene phänomenologischen Konstanten bei Gleitung und Temperatursprung eine abweichende mechanische Bedeutung haben ²⁾ und verschiedene Werte besitzen. Es schien gar nicht nötig, letzteres eigens zu betonen, da ja seit Kundt und Warburg bekannt war, daß der Gleitungskoeffizient für Luft und Wasserstoff an Glaswänden ungefähr gleich der mittleren Weglänge ist, während meine Versuche für den Temperatursprungkoeffizienten jener Gase die Werte ergeben hatten: $\gamma = 1.7\lambda$ für Luft und $\gamma = 7.0\lambda$ für Wasserstoff. Ebenso wies der Wasserstoff bei Kontakt mit Nickel- oder Goldflächen abnorm hohe Werte auf. Diese abnormen Werte hatte ich schon damals ³⁾ auf die Kleinheit des Molekulargewichtes des

¹⁾ B. Baule, Ann. d. Phys. 43, p. 145, 1914.

²⁾ Es ist klar, daß Maxwell's Annahmen betreffs Reflexion und Zerstreuung der Moleküle nur als Mittel zur mathematischen Formulierung, nicht als Bild des wirklichen Vorganges aufgefaßt werden müssen.

³⁾ M. Smoluchowski, Wien. Sitzungsber. 107, p. 326, 1898; Phil. Mag. 46, p. 206, 1898. [Vol. I, pp. 113 et 139. Ed.]