

# Untersuchungen über die Wärmeleitung in Flüssigkeiten

von H. F. Weber (Forts.).

## 2.

Die in den vorstehenden Tabellen enthaltenen Resultate stelle ich jetzt, mit Beibehaltung derselben Reihenfolge, übersichtlich zusammen.

	$k$	$q$	$c$	$\gamma = q \cdot c$	$\eta = \frac{k}{qc}$
Wasser	0.0745	1.000	1.000	1.000	0.0745
Kupfervitriollösung	0.0710	1.160	0.848	0.984	0.0722
Zinkvitriollösung I.	0.0711	1.134	0.861	0.976	0.0729
Zinkvitriollösung II	0.0698	1.272	0.765	0.973	0.0721
Zinkvitriollösung III	0.0691	1.362	0.706	0.962	0.0718
Kochsalzlösung	0.0692	1.178	0.800	0.942	0.0735
Glycerin	0.0402	1.220	0.605	0.738	0.0545
Alkohol	0.0292	0.795	0.566	0.450	0.0649
Schwefelkohlenstoff	0.0250	1.271	0.254	0.325	0.0769
Aether	0.0243	0.728	0.520	0.378	0.0643
Olivenöl	0.0235	0.911	0.471	0.429	0.0548
Chloroform	0.0220	1.485	0.233	0.346	0.0636
Citronenöl	0.0210	0.818	0.438	0.358	0.0587
Benzin	0.0200	0.701	0.381	0.270	0.0741

Eine Vergleichung der für das Wärmeleitungsvermögen erhaltenen Werthe mit den Werthen des Products aus Dichte und specifischer Wärme, d. h. mit den Werthen der specifischen Wärme der Volumseinheit (dieser specifischen Wärme wurde in der Tabelle das Zeichen  $\gamma$  beigelegt) lässt erkennen, dass die Wärmeleitungsfähigkeit ganz ausnahmslos in strengster Abhängigkeit von der specifischen Wärme der Volumseinheit steht. Die Flüssigkeit mit der grössten specifischen Wärme der Volumseinheit, das Wasser, hat auch das grösste Wärmeleitungsvermögen; die Flüssigkeit, welcher die kleinste

specifische Wärme der Volumseinheit zukommt, das Benzin, zeigt auch den kleinsten Werth des Wärmeleitungsvermögens. Alle wässerigen Salzlösungen zeigen nahezu die gleiche specifische Wärme der Volumseinheit und zwar eine nur um einige Procente kleinere als die des Wassers, und ihre Wärmeleitungsfähigkeiten sind ebenfalls nahezu gleich gross und zwar ebenfalls um einige Procente kleiner als die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers. Es ist deswegen der letzten Tabelle eine Columne angefügt worden, in welcher der Quotient aus dem beobachteten Wärmeleitungsvermögen  $k$  und der specifischen Wärme der Volumseinheit  $\gamma$  verzeichnet ist. Die Grösse dieses Quotienten bleibt nahezu dieselbe für alle die vierzehn untersuchten Flüssigkeiten, obschon sich diese Flüssigkeiten in der extremsten Weise von einander unterscheiden, wie z. B. der ausserordentlich leichtflüssige Schwefelkohlenstoff und die äusserst dickflüssige, stark concentrirte Lösung III von schwefelsaurem Zink.

Um einen besseren Ueberblick über den Grad der Uebereinstimmung der verschiedenen Werthe dieses Quotienten  $\eta$  zu geben, lasse ich in der folgenden Tabelle die verschiedenen untersuchten Flüssigkeiten in derselben Reihenfolge nach einander folgen, in welcher sich die ihnen zugehörigen Werthe von  $\eta$  ordnen.

	$k$	$\gamma$	$\eta = \frac{k}{\gamma}$
Schwefelkohlenstoff	0.0250	0.325	0.0769
Benzin	0.0200	0.270	0.0741
Wasser	0.0745	1.000	0.0745
Kupfervitriollösung	0.0710	0.984	0.0722
Zinkvitriollösung I	0.0711	0.976	0.0729
Zinkvitriollösung II	0.0698	0.973	0.0721
Zinkvitriollösung III	0.0691	0.962	0.0718
Kochsalzlösung	0.0692	0.942	0.0735

	$k$	$\gamma$	$\eta = \frac{k}{\gamma}$
Alkohol	0.0292	0.450	0.0649
Aether	0.0248	0.378	0.0648
Chloroform	0.0220	0.346	0.0636
<hr/>			
Citronenöl	0.0210	0.358	0.0587
Olivenöl	0.0235	0.429	0.0548
Glycerin	0.0402	0.738	0.0545

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die Grösse des Wärmeleitungsvermögens der untersuchten Flüssigkeiten in erster Linie der specifischen Wärme der Volumseinheit proportional ist. Die für Schwefelkohlenstoff, Benzin, Wasser und die 5 Salzlösungen gewonnenen Resultate lassen wohl kaum einen Zweifel an dieser Thatsache aufkommen. Zweifellos ergibt sich aber auch das weitere Factum, dass der Quotient  $\eta$  für ausserordentlich zähe Flüssigkeiten, wie Glycerin, Olivenöl, einen etwas kleineren Werth besitzt als für leichtflüssige Flüssigkeiten, dass also die Grösse der inneren Reibung einigen Einfluss auf die Höhe der Wärmeleitungsfähigkeit ausübt. Indess ist dieser Einfluss nur ein sehr kleiner; in den Zinkvitriollösungen I, II, III nimmt die innere Reibung mit wachsender Concentration fast bis zum zwanzigfachen Werthe der innern Reibung des Wassers zu und es nimmt der Quotient  $\eta$  nur in eben noch merkbarer Weise ab; und für Glycerin, dessen innere Reibung mehr als achthundertmal so gross ist als die der leichtflüssigen Flüssigkeiten, ist der Werth von  $\eta$  immer noch vergleichbar mit den Werthen dieses Quotienten, den die leichtflüssigen Flüssigkeiten liefern. Ausser der Constante der inneren Reibung scheinen noch andere Eigenschaften der Flüssigkeiten

einigen Einfluss auf die Grösse des Quotienten  $\eta$  auszuüben; denn die drei Flüssigkeiten Alkohol, Aether und Chloroform, deren innere Reibungsconstanten mit denen von Wasser und Benzin vollkommen vergleichbar sind, zeigen etwas kleinere Werthe für  $\eta$  als die beiden zuletztgenannten Flüssigkeiten.

Als allgemeines Resultat der ausgeführten Untersuchungen lässt sich also hinstellen: der Werth der Wärmeleitungsfähigkeit einer Flüssigkeit lässt sich durch die Form ausdrücken:

$$k = \eta \cdot \rho \cdot c,$$

in welcher  $\eta$  einen Coefficienten bedeutet, welcher sich von Flüssigkeit zu Flüssigkeit nur wenig ändert. Weitere Untersuchungen, die in der nächsten Zeit ausgeführt werden sollen, müssen entscheiden, in welcher Abhängigkeitsform der Coefficient  $\eta$  von der Constante der inneren Reibung steht und welche anderen Eigenschaften der Flüssigkeiten die Grösse dieses Coefficienten in merkbarer Weise beeinflussen.

Das Resultat, dass die Wärmeleitungsfähigkeit nicht-metallischer, durchsichtiger Flüssigkeiten der specifischen Wärme der Volumseinheit, d. h. dem Wärmeverrath in der Volumseinheit sehr angenähert proportional ist und dass die innere Reibung und sonstige Eigenschaften der Flüssigkeiten nur einen kleinen, secundären Einfluss auf die Grösse des Wärmeleitungsvermögens haben, scheint mir für die noch zu begründende Theorie des flüssigen Aggregatzustandes von der hervorragendsten Wichtigkeit zu sein.

Die gefundene Thatsache, dass der Quotient  $\frac{k}{\rho c}$  eine für alle Flüssigkeiten nahezu constante Grösse ist, lässt

sich noch in anderer Form ausdrücken. Die durch die Wärmeleitung bedingte Bewegung der Temperatur  $u$  innerhalb einer unbegrenzten Flüssigkeit ist durch die partielle Differentialgleichung bestimmt:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{k}{\rho c} \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right\}.$$

Ist nun die Grösse  $\frac{k}{\rho c}$  für die verschiedenen Flüssigkeiten nahezu constant, so ist auch die Temperaturbewegung, die sich in den verschiedensten Flüssigkeiten aus derselben anfänglichen Temperaturvertheilung heraus entwickelt, angenähert genau dieselbe. Sind also z. B. die anfänglichen Temperaturvertheilungen in einer Reihe verschiedener Flüssigkeiten identisch, so gleichen sich die bestehenden Temperaturungleichheiten in allen diesen Flüssigkeiten nahezu gleich rasch aus. Führen wir für die Grösse  $\frac{k}{\rho c}$  die Bezeichnung «Temperaturleitungsfähigkeit» ein — eine Bezeichnung, die im Gebiete der Theorie der Wärmeleitung bereits von verschiedenen Physikern gebraucht wurde — so lässt sich das gefundene allgemeine Resultat am kürzesten so formuliren: Durchsichtige, nichtmetallische Flüssigkeiten haben bei gleicher Temperatur nahezu die gleiche Temperaturleitungsfähigkeit.

### 3.

Wie schon oben erwähnt wurde, liess sich aus jeder der besprochenen 89 Versuchsreihen deutlich erkennen, das das Wärmeleitungsvermögen aller untersuchten Flüssigkeiten mit steigender Temperatur zunimmt. Um die Grösse dieser Zunahme festzustellen habe ich das Wärmeleitungsvermögen für vier verschiedene Flüssigkeiten bei einer

höheren Temperatur, bei einer mittleren Temperatur von circa  $25^{\circ}$ , nach demselben Verfahren bestimmt.

Die untere Kupferplatte wurde auf einen von vier starken Füßen getragenen, möglichst fest aufgestellten Ring von starkem Kupferblech wasserdicht aufgesetzt. Nachdem der Zwischenraum zwischen den beiden Kupferplatten mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt worden war, wurde das ganze Plattensystem auf eine constante Temperatur von nahezu  $45^{\circ}$  erwärmt. War diese Temperatur gleichmässig durch das ganze System verbreitet, so wurde von einem bestimmten Zeitmomente an der Wasserstrahl der vollständig geöffneten Wasserleitung des Laboratoriums senkrecht gegen die untere Basisfläche der unteren Kupferplatte gerichtet. Dadurch wurde die Temperatur der unteren Kupferplatte nach ausserordentlich kurzer Zeit auf die constante Temperatur  $U$  des Wassers der Wasserleitung zurückgeführt und dauernd auf dieser Temperatur erhalten, da die grosse Wassermasse (40 Liter pro Minute), die gegen die Platte sprühte, in jedem Zeitelemente die aus der Flüssigkeitslamelle der unteren Platte zugeleitete Wärme vollständig fortführte. In dem Momente, in welchem die Abkühlung begann, wurde weiter über das ganze Plattensystem eine Hülle mit derselben constanten Temperatur  $U$  gestülpt. Die eine Löthstelle des zur Temperaturmessung benutzten Thermoelements war, wie früher, in der oberen Kupferplatte eingelöthet, die andere Löthstelle war der constanten Temperatur  $U$  des abkühlenden Wassers ausgesetzt.

Das Beobachtungsverfahren war genau das frühere und die zur Berechnung der Beobachtungsergebnisse dieser Versuchseinrichtung dienenden Formeln sind genau dieselben wie die früher entwickelten; es bedeutet nur  $u$

nicht mehr wie früher die Temperatur der oberen Kupferplatte, sondern den Ueberschuss der Temperatur der oberen Kupferplatte über die constante Temperatur  $U$  der Umgebung. Nach den früher gegebenen Bemerkungen über das benutzte Thermoelement wird aber dieser Temperaturüberschuss  $u$  direct durch den auf Bogen reducirten Galvanometerausschlag in relativem Maasse geliefert.

Nach diesem Verfahren habe ich für Wasser, für die früher untersuchte Kochsalzlösung, für die obige Zinkvitriollösung III und für Glycerin die Wärmeleitungsfähigkeit für eine mittlere Temperatur von circa  $24^{\circ}$  bestimmt. Um auch für diese Abänderung der Versuchsmethode eine deutliche Vorstellung von der Leistungsfähigkeit der Methode geben zu können, lasse ich zunächst das volle Protocoll der für Wasser ausgeführten ersten Versuchsreihe folgen. Die Bedeutung der Zahlen der einzelnen Spalten ist genau dieselbe wie in den früher gegebenen gleichartigen Tabellen.

8 <sup>h</sup> 39' 0''	18.02	246.9	2.39252	0.18137
15''	16.31	223.5	2.34928	0.18274
30''	14.58	199.8	2.30060	0.17871
45''	13.17	180.4	2.25624	0.18033
40' 0''	11.86	162.5	2.21085	0.17904
15''	10.69	146.4	2.16554	0.17654
30''	9.67	132.4	2.12189	0.17691
45''	8.69	119.1	2.07591	0.17664
41' 0''	7.86	107.6	2.03181	0.17872
15''	7.11	97.5	1.98900	0.17475
30''	6.43	88.1	1.94498	0.17339
45''	5.79	79.3	1.89927	
42' 0''	5.20	71.3	1.85309	
15''	4.77	65.2	1.81425	
30''	4.31	59.1	1.77159	

Hiernach war der Mittelwerth von  $\frac{1}{t_{n+i} - t_n} \log\left(\frac{u_n}{u_{n+i}}\right)$  gleich 0.17741; da der mittlere Ueberschuss der Temperatur

der Wasserlamelle über die Temperatur  $U$  der unteren Platte gleich  $4^{\circ}.81$  war und die Temperatur  $U$   $18^{\circ}.50$  betrug, so entsprach dem Mittelwerthe  $0.17741$  eine mittlere Temperatur der Wasserlamelle gleich  $23^{\circ}.31$ .

Die folgenden Tabellen geben alle die gefundenen Mittelwerthe der Grösse  $\frac{1}{t_{n+1} - t_n} \log\left(\frac{u_n}{u_{n+1}}\right)$  und die zugehörigen mittleren Lamellentemperaturen. Unter jeder Tabelle stehen zunächst die resultirenden Mittelwerthe und zuletzt folgt der Werth des Wärmeleitungsvermögens, der sich aus diesen beobachteten Mittelwerthen und aus den weiteren Daten für  $M_1$ ,  $c_1$ ,  $h_1$ ,  $F$ ,  $F_1$  und  $\Delta$ , die wir bereits oben angegeben haben, berechnet.

Wasser.		Kochsalzlösung.	
$\rho = 0.998$	$c = 1.000$	$\rho = 1.175$	$c = 0.804$
0.17803	23° 8	0.17061	26° 3
0.17874	23 .9	0.17141	26 .0
0.18186	23 .4	0.17282	26 .7
0.17778	23 .6	0.17153	26 .1
0.17811	23 .9	0.17260	26 .0
0.17934	23 .8	0.17100	26 .6
0.17993	23 .6	<hr/>	<hr/>
0.17853	23 .8	0.17166	26° 28
0.17875	23 .6		$k = 0.0809$
<hr/>	<hr/>		
0.17909	23° 67		
	$k = 0.0857$		

Zinkvitriollösung.		Glycerin.	
$\rho = 1.358$	$c = 0.709$	$\rho = 1.206$	$c = 0.613$
0.16301	23° 67	0.09435	25° 4
0.16342	23 .51	0.09517	25 .3
0.15976	23 .00	0.09440	25 .1
0.16365	23 .60	0.09308	25 .0
0.16412	23 .42	0.09500	25 .3
<hr/>	<hr/>	0.09451	25 .1
0.16279	23° 44	<hr/>	<hr/>
	$k = 0.0776$	0.09440	25° 20
			$k = 0.0433$



Nach den Ergebnissen aller ausgeführten Versuchsreihen ist hiernach das Wärmeleitungsvermögen für

Wasser	$k = 0.0745$	für die mittlere Temperatur	$4^{\circ}.10$	}
	$k = 0.0857$	„ „ „	$23^{\circ}.67$	
Kochsalzlösung	$k = 0.0692$	für die mittlere Temperatur	$4^{\circ}.40$	}
	$k = 0.0809$	„ „ „	$26^{\circ}.28$	
Zinkvitriollösung	$k = 0.0691$	für die mittlere Temperatur	$4^{\circ}.50$	}
	$k = 0.0776$	„ „ „	$23^{\circ}.44$	
Glycerin	$k = 0.0402$	für die mittlere Temperatur	$6^{\circ}.25$	}
	$k = 0.0433$	„ „ „	$25^{\circ}.20$	

Nehmen wir an, das Wärmeleitungsvermögen dieser Flüssigkeiten wächst zwischen  $4^{\circ}$  und  $25^{\circ}$  in linearer Weise mit steigender Temperatur, setzen wir also  $k = k_0 (1 + \alpha u)$ , und leiten wir die Constanten  $k_0$  und  $\alpha$  aus den angegebenen Beobachtungsdaten ab, so finden wir für

Wasser:	$k_0 = 0.0722$	$\alpha = 0.00786$
Kochsalzlösung:	$k_0 = 0.0669$	$\alpha = 0.00790$
Zinkvitriollösung:	$k_0 = 0.0670$	$\alpha = 0.00670$
Glycerin:	$k_0 = 0.0391$	$\alpha = 0.00423$

Für sämtliche dieser vier Flüssigkeiten ist der Coefficient  $\alpha$  dem Wärmeleitungsvermögen  $k_0$  nahezu proportional; ob dieses auch für die übrigen Flüssigkeiten stattfindet, müssen weitere Beobachtungen entscheiden.

### III. Vergleichung der erhaltenen Resultate mit den Ergebnissen früherer Beobachter.

#### 1.

Vergleichung der gewonnenen Resultate mit den Resultaten des Hrn. **Lundquist**.

In der in der Einleitung citirten Abhandlung hat Hr. Lundquist in Upsala nach der Ångström'schen Methode die Wärmeleitungsfähigkeit für Wasser, für eine Kochsalz-

lösung, für drei verschiedene Zinkvitriollösungen und für drei verschiedene Schwefelsäure-Wassermischungen ermittelt. Laut den Angaben auf S. 27 seiner Abhandlung erhielt er für die auch von mir untersuchten Flüssigkeiten unter Zugrundelegung derselben Einheiten, die in dieser Untersuchung gewählt wurden, folgende absolute Werthe der Wärmeleitungsfähigkeit für die beigeschriebenen Mitteltemperaturen:

## A. Für Kochsalzlösung.

$$e = 1.178 \quad c = 0.785$$

$k = 0.0966$	$43^{\circ}.9$
$0.0881$	$43.9$
$0.0906$	$44.8$
$0.0898$	$45.1$
$0.0925$	$43.3$
$0.0894$	$43.1$
$0.0824$	$39.5$
$0.0885$	$47.8$

Im Mittel:  $0.0897$        $43^{\circ}.9$

## B. Für Wasser.

$$e = 1.00 \quad c = 1.00$$

$k = 0.0908$	$39^{\circ}.2$
$0.0955$	$43.3$
$0.0934$	$41.0$
$0.0946$	$41.8$
$0.0939$	$38.5$
$0.0940$	$41.1$

Im Mittel:  $0.0937$        $40^{\circ}.8$

## C. Für Zinkvitriollösung.

$$e = 1.382 \quad c = 0.770$$

$k = 0.0935$	$42^{\circ}.3$
$0.0949$	$45.6$
$0.0972$	$47.7$

Im Mittel:  $0.0952$        $45^{\circ}.2$

Für dieselben drei Flüssigkeiten habe ich nach meiner Methode erhalten:

für Wasser: für die mittlere Temperatur  $4^{\circ}.10$      $k = 0.0745$  }  
 " " " " "  $23^{\circ}.67$      $k = 0.0857$  }

für Kochsalzlösung ( $e = 1.178$ )  
 ( $c = 0.800$ ):

für die mittlere Temperatur  $4^{\circ}.40$      $k = 0.0692$  }  
 " " " " "  $26^{\circ}.28$      $k = 0.0809$  }

für Zinkvitriollösung ( $e = 1.362$ ):  
 $(c = 0.706)$ :

für die mittlere Temperatur	4 <sup>o</sup> .51	$k = 0.0691$	}
„ „ „ „	23 <sup>o</sup> .44	$k = 0.0776$	

Nehmen wir an, dass sich die Wärmeleitungsfähigkeiten dieser drei Flüssigkeiten von 0<sup>o</sup> an bis gegen 50<sup>o</sup> hin in linearer Form mit steigender Temperatur vergrössern (was offenbar sehr angenähert der Fall sein wird), so erhalten wir für die von Hrn. Lundquist benutzten Mitteltemperaturen folgende Werthe der Wärmeleitungsvermögen:

		Weber	Lundquist
für Wasser und für die Temperatur	40 <sup>o</sup> .8	0.0953	0.0937
für Kochsalzlösung und für die Temperatur	43 <sup>o</sup> .9	0.0901	0.0897
für Zinkvitriollösung und für die Temperatur	45 <sup>o</sup> .2	0.0872	0.0952

Für die beiden ersten Flüssigkeiten sind die Unterschiede in den Resultaten beider Versuchsreihen sehr unbedeutend; sie erreichen im Mittel noch nicht den Werth 1%; um so auffallender ist die grosse Abweichung in den Angaben über die Wärmeleitungsfähigkeit der Zinkvitriollösung. Dieser Widerspruch löst sich aber bei näherer Durchsicht der Angaben des Hrn. Lundquist vollkommen auf. Hr. Lundquist hat die specifische Wärme der Zinkvitriollösung nicht selbst bestimmt, sondern diese Grösse durch die HH. Höglund und Thalander bestimmen lassen. Der von diesen Herren gefundene Werth  $c = 0.770$  ist aber völlig unrichtig; wiederholt ausgeführte Messungen haben mir stets den Werth  $c = 0.697$  ergeben. Wird dieser richtige Werth an die Stelle von 0.770 eingesetzt, so ergibt sich aus den Messungen des Hrn. Lundquist das Wärmeleitungsvermögen der Zinkvitriollösung gleich 0.0862, während ich den nur um weniges grösseren Werth 0.0872 gefunden habe.

Nach Berichtigung dieses Fehlers ergibt sich also: die von Hrn. Lundquist für Wasser, Kochsalzlösung und Zinkvitriollösung ausgeführten Messungen der Wärmeleitungsfähigkeit stimmen fast bis auf ein Hundertstel mit den von mir nach einer gänzlich verschiedenen Methode erhaltenen Wärmeleitungsvermögen überein.

## 2.

Vergleichung meiner Beobachtungsergebnisse mit den von Hrn. Winkelmann gefundenen.

Von den 6 Flüssigkeiten, für welche Hr. Winkelmann die absolute Wärmeleitungsfähigkeit bestimmt hat, habe ich 5 meiner Messungsmethode innerhalb derselben Temperaturgrenzen unterworfen. Ich stelle die von Hrn. Winkelmann und die von mir gefundenen absoluten Wärmeleitungsvermögen in der folgenden Tabelle zusammen: (wie bisher wurde auch hier die Minute als Zeiteinheit angenommen).

	Winkelmann.	Weber.
Wasser	0.0924	0.0745
Kochsalzlösung	0.1605	0.0692
Alkohol	0.0904	0.0292
Schwefelkohlenstoff	0.1186	0.0250
Glycerin	0.0449	0.0402

Ein Blick auf diese Tabelle lehrt, dass die Abweichungen in den Resultaten der beiden Beobachtungsreihen ganz ausserordentlich grosse sind; es ist ja u. A. der von Hrn. Winkelmann gefundene Werth des Wärmeleitungsvermögens von Schwefelkohlenstoff nahezu fünfmal so gross als der von mir angegebene. Nur für die zähste dieser fünf Flüssigkeiten, für Glycerin, liefern die beiden Beobachtungs-

reihen Werthe, die sich nicht sehr weit von einander entfernen.

Diese grosse, durchgehende Disharmonie der Beobachtungsergebnisse deutet mit Gewissheit an, dass die eine oder die andere der besprochenen Versuchsmethoden einen principiellen Fehler einschliesst. Eine Durchsicht der Berechnungsweise, welche Hr. Winkelmann auf seine Versuche angewendet hat, lässt erkennen, dass dieser principielle Fehler in der eigenthümlichen Interpretation enthalten ist, mit welcher Hr. Winkelmann seine Resultate auslegt. Um diesen Fehler klar legen zu können, muss ich etwas näher auf die Winkelmann'sche Beobachtungsmethode und auf deren direkte Resultate eingehen.

Hr. Winkelmann benutzte zur Messung des Wärmeleitungsvermögens der Flüssigkeiten die Beobachtungsmethode, welche von Hrn. Stefan vor sieben Jahren zur Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase angegeben wurde. Der dünne Zwischenraum zwischen den beiden coaxial gestellten Messingcylindern des Stefan'schen Apparates wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt; der gefüllte Apparat wurde zunächst eine Zeit lang der Zimmertemperatur ausgesetzt und sodann von einem gewissen Zeitmomente an in seiner ganzen äussern Begrenzungsfläche dauernd auf  $0^{\circ}$  in einer Mischung von Wasser und Eis abgekühlt. Die dadurch hervorgerufene allmälige Abkühlung des inneren Messingcylinders wurde nach der Stefan'schen Methode messend verfolgt und aus der ermittelten Abkühlungsgeschwindigkeit dieses Cylinders, aus den Dimensionen und Massen des Apparates und der Dichte  $\rho$  und specifischen Wärme  $c$  der untersuchten Flüssigkeit wurde sodann ein Rückschluss auf die Grösse des Wärmeleitungsvermögens der Flüssigkeit gemacht.

Wie Hr. Winkelmann ausführlich entwickelt hat, ist der Zusammenhang zwischen dem Wärmeleitungsvermögen der Flüssigkeit und den erwähnten Grössen von der Form:

$$k = v (A \cdot \rho \cdot c + B),$$

wo die Abkühlungsgeschwindigkeit  $v$  des inneren Cylinders die Grösse  $\frac{1}{t_2 - t_1} \lg\left(\frac{u_1}{u_2}\right)$  darstellt und wo die Grössen  $A$  und  $B$  Werthe sind, die lediglich von der Form und den Dimensionen des Apparates und der Masse des inneren Cylinders abhängen.

Es wurden drei verschiedene Apparate benutzt, die Apparate I, II, III, in welchen der Abstand der beiden Messingcylinder der Reihe nach die Längen 0.20 Cm., 0.26 Cm. und 0.50 Cm. betrug. Die mit diesen drei Apparaten erhaltenen absoluten Werthe des Leitungsvermögens waren:

	Apparat I	Apparat II	Apparat III
Wasser	0.0624	0.0696	0.0850
Kochsalzlösung	0.0651	0.0869	0.1262
Alkohol	0.0294	0.0359	0.0650
Schwefelkohlenstoff	0.0357	0.0446	0.0826
Glycerin	0.0404	0.0413	0.0435

Wie die Zahlen dieser Tabelle zeigen, unterscheiden sich die von den verschiedenen Apparaten gelieferten Werthe der Wärmeleitungsfähigkeit derselben Flüssigkeit so bedeutend von einander, dass sich nicht einmal die Grenzen abstecken lassen, innerhalb deren die wahren Werthe dieser Leitungsvermögen liegen.

Die Ursache dieser ausserordentlich grossen Divergenz der von den verschiedenen Apparaten gelieferten Werthe glaubt Hr. Winkelmann angeben zu können, und weiter auf Grund dieser Kenntniss eine Correctionsformel aufstellen zu können, welche einen sichern Rückschluss aus

den beobachteten unrichtigen Werthen auf den wahren Werth des Wärmeleitungsvermögens gestatten soll. Zur Erzielung einer möglichst constanten Abkühlungsgeschwindigkeit des inneren Cylinders musste Hr. Winkelmann einen Rührer anbringen, welcher die in die Mischung von Wasser und Eis tauchende äussere Begrenzungsfläche des Apparates dauernd auf  $0^{\circ}$  zu erhalten hatte; ohne dieses Rührwerk bildete sich über der äusseren Begrenzungsfläche rasch eine stagnirende Schicht höher temperirten Wassers, welche die Abkühlungsgeschwindigkeit des inneren Cylinders zu klein und stetig abnehmend ausfallen liess. Dieser Rührer beeinflusste aber nicht alle Theile der äusseren Begrenzungsfläche in gleichem Maasse; er entfernte wohl die stagnirende Wasserschicht von der cylindrischen Mantelfläche, vermochte aber nicht die an die horizontalen Basisflächen des äusseren Cylinders grenzenden Wasserschichten stetig und vollkommen zu erneuern. In Folge dieses Umstandes mussten nach Hrn. Winkelmann die Basisflächen in allen Stadien des Versuches stets eine etwas höhere Temperatur haben als die Mantelfläche, und das beobachtete Leitungsvermögen musste in Folge davon zu klein ausfallen. An den beobachteten Werthen des Leitungsvermögens wäre also eine Vergrösserung, eine positive Correction, anzubringen; diese Correction glaubt Hr. W. als proportional der beobachteten Abkühlungsgeschwindigkeit und proportional dem Verhältniss zwischen der Summe der beiden Basisflächen zur Mantelfläche des äusseren Cylinders setzen zu müssen. Bedeutet  $K$  die wahre Wärmeleitungsfähigkeit,  $k$  die von dem Apparat gelieferte fehlerhafte, stellt  $p$  das genannte Verhältniss der beiden Flächen und  $n$  eine von Flüssigkeit zu Flüssigkeit verschiedene Constante dar, so setzt Hr. Winkelmann:

$$K = k + n \cdot p \cdot v$$

Aus den drei, den drei Apparaten entsprechenden Gleichungen

$$K = k_1 + n \cdot p_1 \cdot v_1$$

$$K = k_2 + n \cdot p_2 \cdot v_2$$

$$K = k_3 + n \cdot p_3 \cdot v_3$$

leitet er den Werth der Constanten  $n$  ab und berechnet sodann mit Hilfe des Mittelwerthes von  $n$  den wahren Werth des Wärmeleitungsvermögens. Auf diesem Wege wurden die oben genannten Winkelmann'schen Werthe gewonnen.

Diese Annahme über die Ursachen, welche die Wärmeleitungsfähigkeit von Apparat zu Apparat so sehr verschieden ausfallen lassen, und diese vorgetragene Auffassungsweise bezüglich der Herleitung des wahren Werthes der Wärmeleitungsfähigkeit ist sicherlich unrichtig.

Eine erhebliche Differenz zwischen der Temperatur der horizontalen Basisflächen und der Temperatur der Mantelfläche kann wegen des verhältnissmässig sehr grossen Wärmeleitungsvermögens des Messings selbst dann kaum resultiren, wenn der Rührer nur die Mantelfläche abfeht und die horizontalen Basisflächen ganz unberührt lässt. Damit wird aber auch die Form der angebrachten Correction hinfällig.

Die beobachteten Werthe sprechen überdiess selbst dafür, dass die wahre Wärmeleitungsfähigkeit in einer anderen Weise berechnet werden muss, als nach der angegebenen Correctionsformel; denn die Grösse  $n$  ist laut den Beobachtungsdaten nicht constant. So ergeben sich aus der Combination der an den Apparaten I, II, III gemachten Beobachtungen für Kochsalzlösung für  $n$  die 3 Werthe:



$$n = 0.094 \quad , \quad 0.179 \quad , \quad 0.157$$

und für Wasser:

$$n = 0.065 \quad , \quad 0.0492 \quad , \quad 0.0548$$

Die mit wachsender Dicke der benutzten Flüssigkeitsschicht erfolgende Zunahme des beobachteten Wärmeleitungsvermögens muss demnach in anderer Weise erklärt werden; sie ist nach meiner Auffassung eine unmittelbare Folge der Flüssigkeitsströmungen, die sich in dem benutzten Apparate während der ganzen Dauer der Versuche herstellen müssen. Alle Flüssigkeitstheilchen, die auf der Mantelfläche des inneren Cylinders und in deren Nähe liegen, müssen in eine nach oben gerichtete, und alle die Flüssigkeitstheilchen die sich auf der Mantelfläche des äusseren Cylinders und in deren Nähe befinden, müssen in eine nach unten gerichtete Strömung hineingezogen werden. Eine weitere, jedoch viel energischere Strömung muss sich über der oberen Basisfläche des inneren Cylinders entwickeln, denn dort liegen permanent kühlere Schichten über wärmeren in vertikaler Schichtung.

Die von Hrn. Winkelmann beobachteten Wärmeleitungsfähigkeiten sind also nicht kleiner als ihre wahren Werthe, sie sind im Gegentheil viel zu gross; die an den beobachteten Werthen anzubringende Correction muss eine negative sein.

Eine aufmerksame Durchmusterung der von Hrn. Winkelmann an den 3 Apparaten erhaltenen Resultate, die ich noch einmal an dieser Stelle anführen will, lässt die Richtigkeit dieser Annahme sofort in die Augen springen. Für jede der benutzten Flüssigkeiten wächst das beobachtete (scheinbare) Wärmeleitungsvermögen in beschleunigter Weise mit wachsender Dicke der Flüssigkeitslamelle,

	Apparat I Dicke d. Schicht 0.20 Cm.	Apparat II Dicke d. Schicht 0.26 Cm.	Apparat III Dicke d. Schicht 0.50 Cm.
Wasser	0.0624	0.0697	0.0850
Kochsalzlösung	0.0658	0.0869	0.1261
Alkohol	0.0294	0.0359	0.0650
Schwefelkohlenstoff	0.0357	0.0446	0.0826
Glycerin	0.0404	0.0413	0.0435

weil sich die Flüssigkeitsströmungen mit wachsender Dicke der Flüssigkeitsschicht in intensiverer und intensiverer Weise entwickeln können. Die Intensität der bei gegebenen Temperaturunterschieden in engbegrenzten Räumen entstehenden Flüssigkeitsströmungen hängt in strengster Weise von der Grösse der inneren Reibung der Flüssigkeiten ab; sie ist der letzteren Grösse umgekehrt proportional. Die Zunahmen, welche Hr. Winkelmann für die beobachtete Wärmeleitungsfähigkeit bei wachsender Dicke der Flüssigkeitsschicht gefunden hat, müssen also bei der leichtflüssigsten der obigen fünf Flüssigkeiten, bei dem Schwefelkohlenstoff, am grössten und bei der allerzähsten der Flüssigkeiten, dem Glycerin, kaum bemerkbar sein. Die für Schwefelkohlenstoff und für Glycerin in der obenstehenden Tabelle gegebenen Zahlenwerthe bestätigen diese Folgerung in der befriedigendsten Weise.

Ist aber die mit wachsender Dicke der Flüssigkeitsschicht constatirte Zunahme der beobachteten Wärmeleitungsfähigkeit eine Folge der Flüssigkeitsströmungen, dann muss der wahre Werth der Wärmeleitungsfähigkeit von jeder der untersuchten Flüssigkeiten kleiner sein als der für die kleinste Dicke der Flüssigkeitsschicht mit Hülfe des Apparates I gefundene Werth, und es wird der wahre Werth des Wärmeleitungsvermögens diesem letzteren Werthe um so näher stehen, je grösser die innere Reibung der betreffenden Flüssigkeit ist. Die in der folgenden Tabelle stehenden, aus den Beobachtungen am Apparat I berechneten Werthe

	Winkelmann.	Weber.
Wasser	0.0624	0.0745
Kochsalzlösung	0.0658	0.0692
Alkohol	0.0295	0.0292
Schwefelkohlenstoff	0.0357	0.0250
Glycerin	0.0404	0.0402

können also nur um Weniges grösser sein als die wahren Werthe der Wärmeleitungsfähigkeit. In der letzten Spalte dieser Tabelle stehen die Werthe, welche ich für dieselben Flüssigkeiten bei derselben Temperatur nach einer Methode erhalten habe, welche die Flüssigkeitsströmungen vollständig ausschliesst. Eine Vergleichung der beiden Zahlenreihen lässt erkennen, dass die Resultate der richtig interpretirten Winkelmann'schen Versuche und die Resultate meiner Beobachtungsreihen in der besten Uebereinstimmung stehen. Für Kochsalzlösung, Alkohol und Glycerin ist die Uebereinstimmung eine fast vollkommene; für die leichtflüssigste Flüssigkeit, den Schwefelkohlenstoff, muss der Winkelmann'sche Werth etwas grösser als der meinige ausfallen, da sich in diesem leichtbeweglichen Medium auch innerhalb sehr dünner Schichten noch merkliche Strömungen entwickeln müssen; was die Ursache der für Wasser bestehenden Differenz sein könnte, vermag ich nicht mit Sicherheit anzugeben. Ich habe mich jedoch durch zahlreiche Versuche nach meiner, soweit ich sehe fehlerfreien, Methode überzeugt, dass Wasser in der That das angegebene Wärmeleitungsvermögen besitzt und dass sein Leitungsvermögen zweifellos ganz erheblich grösser ist als das Leitungsvermögen wässriger Salzlösungen. Ich glaube deswegen die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dass in die von Hrn. Winkelmann über die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers ausgeführten Versuche ein kleiner Fehler eingeflossen ist.

Die Versuche des Hrn. Winkelmann liefern also bei richtiger Interpretation Resultate, welche mit den von mir erhaltenen Ergebnissen (bis auf eine einzige, nicht sehr erhebliche Ausnahme) in bester Uebereinstimmung stehen.

## 3.

Vergleichung der erhaltenen Resultate mit den Resultaten des Hrn. Beetz.

Wie schon in den einleitenden Worten dieser Abhandlung hervorgehoben wurde, hat Hr. Beetz in neuester Zeit eine umfassende Arbeit ausgeführt, in welcher er sich die Aufgabe stellte, nicht sowohl neue Zahlenwerthe für die absoluten Leitungsfähigkeiten der verschiedenen Flüssigkeiten beizubringen, als vielmehr die Umstände aufzusuchen, welche auf das Leitungsvermögen von Einfluss sind, und die Richtung kennen zu lernen, in welcher dasselbe durch diese Umstände verändert wird. Zu diesem Zwecke hat er eine grosse Anzahl von Flüssigkeiten der Untersuchung unterworfen mittelst eines einfachen Apparates, den Hr. Kundt angewandt hat, um die Unterschiede im Leitungsvermögen verschiedener Gase evident zu machen. Dieser Apparat besteht aus einem Reagensglase, welches von einem zweiten, an dasselbe angeschmolzenen Glasrohr so nahe umgeben ist, dass der Abstand der beiden Rohre nur etwa 2 Mm. beträgt. Diesen Zwischenraum füllte Hr. Beetz mit der zu untersuchenden Flüssigkeit bis zu einer Marke an, füllte das innere Glas mit einer stets gleich grossen Quecksilbermasse und senkte in diese das Gefäss eines in Zehntelsgrade getheilten Quecksilberthermometers. Hierauf tauchte er den Apparat bis zu einer passenden Höhe in ein bis zu einer bestimmten Temperatur erkältetes, resp. erwärmtes Wasserbad, liess

denselben die Temperatur des Bades annehmen und führte ihn sodann in ein anderes Wasserbad mit der constanten Temperatur  $20^\circ$ . Mit Hülfe einer Secundenschlaguhr wurden nun die Zeitmomente notirt, in welchen das Thermometer eine Temperaturerhöhung, resp. eine Temperaturerniedrigung um je  $2^\circ$  anzeigte. Aus dem gemessenen Gange des Erwärmens oder Erkaltens glaubte Hr. Beetz einen einfachen Rückschluss auf das Wärmeleitungsvermögen  $k$  der untersuchten Flüssigkeit machen zu können. Bedeuten  $u_1$  und  $u_2$  die negativen oder positiven Temperaturüberschüsse des Thermometers über die Temperatur des Wärme- oder Kühlwassers in den Zeitmomenten  $t_1$  und  $t_2$  und wird

$$v = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \lg \frac{u_1}{u_2}$$

gesetzt, so ist nach Hrn. Beetz

$$v = A \cdot k$$

wo  $A$  eine für alle mit Hülfe desselben Apparates ausgeführten Messungen constant bleibende Grösse bedeutet. Die Wärmeleitungsfähigkeiten  $k$  der verschiedenen Flüssigkeiten verhalten sich also nach Hrn. Beetz direct wie die gemessenen Abkühlungsgeschwindigkeiten  $v$ .

Nach diesem Verfahren hat Hr. Beetz eine sehr grosse Anzahl von Flüssigkeiten untersucht und zwar innerhalb zweier verschiedener Temperaturintervalle: zwischen  $8^\circ$  und  $14^\circ$  und zwischen  $28^\circ$  und  $36^\circ$ . Die hauptsächlichsten Resultate seiner Untersuchung sind:

Die leichtflüssigen Flüssigkeiten, wie Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chloroform u. s. w. sind bei weitem bessere Wärmeleiter als die schwerer flüssigen; am schlechtesten leiten Olivenöl, Glycerin und concentrirte Schwefelsäure, während Wasser ungefähr in der Mitte zwischen guten und schlechten Wärmeleitern steht.

In niederen Temperaturen leiten alle verdünnten Salzlösungen besser als Wasser; ihr Leitungsvermögen wächst mit steigender Concentration, um bei noch höheren Werthen der Concentration wieder abzunehmen.

In höheren Temperaturen ist aber das Wasser ein besserer Wärmeleiter als alle wässerigen Salzlösungen, und das Leitungsvermögen der letzteren wird stetig kleiner mit steigender Concentration.

Das Wärmeleitungsvermögen aller untersuchten Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur stetig zu.

Alle diese Resultate, mit Ausnahme des letzten, stehen mit den von mir gefundenen Thatsachen in vollständigem Widerspruch. Wie weit die Divergenz zwischen meinen und den von Hrn. Beetz gefundenen Resultaten geht, mag u. A. folgende kleine Tabelle zeigen, in welcher die absoluten und relativen Werthe der Leitungsvermögen von neun von mir und von Hrn. Beetz untersuchten Flüssigkeiten zusammengestellt sind.

	Weber		Beetz
	$k$ (absolut)	$k$ (relativ)	$k$ (relativ)
Wasser	0.0745	100.0	100.0
Kochsalzlösung	0.0692	92.0	104.8
Glycerin	0.0402	53.9	82.3
Alkohol	0.0292	39.2	87.1
Schwefelkohlenstoff	0.0250	33.6	124.2
Aether	0.0243	32.6	112.6
Olivenöl	0.0235	31.6	64.4
Chloroform	0.0220	29.5	113.3
Benzin	0.0200	26.8	99.0

Der durchgehende, immense Widerspruch in den beiden letzten Zahlenreihen deutet an, dass entweder die von mir benützte oder die von Hrn. Beetz angewandte Beobachtungsmethode einen schweren Fehler einschliessen muss.

Ich glaube, dass dieser Irrthum in der Interpretation enthalten ist, die Hr. Beetz auf seine Beobachtungen angewandt hat.

Die von Hrn. Beetz gemachte Annahme, dass der Werth der Abkühlungsgeschwindigkeit

$$v = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \lg\left(\frac{u_1}{u_2}\right)$$

einzig und allein von der Wärmeleitungsfähigkeit  $k$  der untersuchten Flüssigkeit und von der Form und den Dimensionen des Apparates abhängt, ist durchaus unrichtig; auch die Dichte  $\rho$  und die spezifische Wärme  $c$  der untersuchten Flüssigkeit haben den durchgreifendsten Einfluss auf die Grösse  $v$ .

Um dieses evident zu machen, entwickle ich die Theorie der Versuche des Hrn. Beetz mit möglichster Strenge.

Der Beetz'sche Versuchsapparat darf mit sehr grosser Annäherung als ein System zweier coaxialer, sehr langer und sehr dünner Cylinder aufgefasst werden, deren dünner Zwischenraum mit der auf die Wärmeleitung zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist. Es darf ferner unbedenklich angenommen werden, dass die während der Versuche entstehenden Flüssigkeitsströmungen sich innerhalb der dünnen Flüssigkeitsschicht nur so schwach entwickeln können, dass die durch diese Strömungen fortgeführte Wärme sehr klein ist gegenüber der durch die Leitung translocirten Wärme. Der Raum des inneren Cylinders soll durch eine Masse erfüllt sein, die ein so gutes Wärmeleitungsvermögen besitzt, dass in jedem Zeitmomente die Temperaturen aller ihrer Massenelemente als gleich gross betrachtet werden dürfen. Diese Annahme konnte allerdings in dem Beetz'schen Apparate nicht in aller Strenge

erfüllt sein, da Hr. Beetz zur Füllung des inneren Cylinders den schlechtesten aller metallischen Leiter, das Quecksilber, wählte; indess wird der hieraus fließende Fehler nur ein Fehler zweiter Ordnung sein können gegenüber dem oben erwähnten Versehen, das Hr. Beetz in der Interpretation seiner Beobachtungsergebnisse begangen hat. Der anfängliche, durch das ganze Cylindersystem gleichförmig bestehende negative, resp. positive Ueberschuss der Temperatur des Cylindersystems über die constante Temperatur des Wasserbades, in welchem die Erwärmung resp. Erkältung vor sich geht, sei  $u_0$ . Im Zeitmomente  $t = 0$  soll das Cylindersystem in das Wasserbad eingeführt und von diesem Zeitpunkte an soll der Gang der Temperatur des inneren Cylinders messend verfolgt werden. Es ist das Gesetz anzugeben, nach welchem der Temperaturüberschuss  $u$  irgend eines Massenelements der zwischen den beiden Cylinderflächen eingeschalteten Flüssigkeit im Laufe der Zeit variirt.

Es möge der Betrachtung ein cylindrisches Coordinatensystem  $(x, r, \varphi)$  zu Grunde gelegt werden, dessen Axe mit der Axe des Cylindersystems zusammenfällt und dessen Nullpunkt etwa in der Mitte der zuletzt genannten Axe liegen soll. Der Temperaturüberschuss irgend eines Volumelements der Flüssigkeit hat dann in jedem Zeitmomente die partielle Differentialgleichung zu erfüllen:

$$e c \frac{\partial u}{\partial t} = k \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} \right)$$

In den Versuchen des Hrn. Beetz war die Wärmeleitung unabhängig von der Richtung  $\varphi$  und es hatte das Cylindersystem eine solche Länge, dass nahezu alle normal zur Axe gelegten Querschnitte unter identischen Temperaturverhältnissen standen. Den ausgeführten Versuchen ent-



sprach also die folgende einfachere Form der Differentialgleichung:

$$\rho c \frac{\partial u}{\partial t} = k \left( \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right) \dots \dots \dots (1a)$$

Neben dieser Differentialgleichung hat  $u$  zwei Grenzbedingungen zu erfüllen. Zunächst ist

$$\text{für } r = r_2 \quad u = 0 \quad \text{für alle } t; \dots \dots \dots (2)$$

weiter ist die dem innern Cylinder in jedem Zeitelemente entführte Wärmemenge gleich dem Wärmequantum, das durch die innere Grenzfläche der cylindrischen Flüssigkeitslamelle auf dem Wege der inneren Wärmeleitung während desselben Zeitintervalls hindurchtritt, d. h. es ist

$$- M_1 c_1 \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)_{r=r_1} = - k F_1 \left( \frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r=r_1} \quad \text{für alle } t \dots \dots (3)$$

wenn  $M_1$ ,  $c_1$  die Masse und die spezifische Wärme des inneren mit Quecksilber gefüllten Cylinders bedeutet und  $F_1$  die innere Begrenzungsfläche der Flüssigkeitslamelle darstellt.

Schliesslich hat  $u$  der Anfangsbedingung zu genügen:

$$u = u_0 \quad \text{für } t = 0 \quad \text{und für alle } r \dots \dots \dots (4)$$

Eine particuläre Lösung der Differentialgleichung (1a) ist:

$$u = e^{-\frac{k}{\rho c} m^2 t} (A I_{mr}^0 + B Y_{mr}^0) \dots \dots (5)$$

wo  $m$ ,  $A$ ,  $B$  näher zu bestimmende Constanten bedeuten,  $I_{mr}^0$  die Bessel'sche Function erster Gattung mit dem Index 0 und dem Argument  $mr$  und  $Y_{mr}^0$  die Bessel'sche Function zweiter Gattung mit demselben Index und dem nämlichen Argument darstellt, wo also  $I_{mr}^0$  und  $Y_{mr}^0$  die Zeichen für die beiden particulären Integrale folgender Differentialgleichung sind:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} + m^2 r = 0$$

Damit die gegebene einfache Lösung (5) die Grenzgleichung (2) erfüllt, muss

$$A I_{mr_2}^0 + B Y_{mr_2}^0 = 0$$

sein, muss also

$$B = -A \frac{I_{mr_2}^0}{Y_{mr_2}^0}$$

gewählt werden.

Die Bestimmung der Constanten  $m$  ist so zu treffen, dass die einfache Lösung

$$u = A e^{-\frac{k}{\rho c} m^2 t} \left\{ I_{mr_1}^0 - \frac{I_{mr_2}^0}{Y_{mr_2}^0} Y_{mr}^0 \right\} \dots (6)$$

auch die Grenzgleichung (3) erfüllt; die Grösse  $m$  ist also durch die Wurzeln der Gleichung bestimmt:

$$M_1 c_1 \frac{k}{\rho c} m^2 \left( I_{mr_1}^0 - \frac{I_{mr_2}^0}{Y_{mr_2}^0} Y_{mr_1}^0 \right) = -k F_1 \left( \frac{d I_{mr}^0}{dr} - \frac{I_{mr_2}^0}{Y_{mr_2}^0} \frac{d Y_{mr}^0}{dr} \right)_{r=r_1}$$

Der rechten Seite dieser Gleichung kann eine andere Form gegeben werden. Aus der Theorie der Bessel'schen Functionen ist bekannt, dass

$$\frac{d I_{mr}^0}{dr} = -m I_{mr}^1 \quad \text{und} \quad \frac{d Y_{mr}^0}{dr} = -m Y_{mr}^1$$

ist, wo  $I_{mr}^1$  und  $Y_{mr}^1$  die Bessel'schen Functionen erster und zweiter Gattung mit dem Index 1 bezeichnen. Nimmt man ausserdem in Betracht, dass sich die Masse  $M_1$  durch  $\pi r_1^2 H \rho_1$  und die Fläche  $F_1$  durch  $2 \pi r_1 H$  ersetzen lässt (wo  $\rho_1$  die Dichte des Quecksilbers und  $H$  die Länge des cylindrischen Systems bedeutet), so lässt sich die zuletzt gegebene Gleichung in die folgende Form überführen:

$$m r_1 \frac{I_{mr_1}^0 - \frac{I_{mr_2}^0}{Y_{mr_2}^0} Y_{mr_1}^0}{I_{mr_1}^1 - \frac{I_{mr_2}^0}{Y_{mr_2}^0} Y_{mr_1}^1} = 2 \frac{\varrho \cdot c}{\varrho_1 c_1}$$

oder in die mehr symmetrische Form:

$$m r_1 \frac{I_{mr_1}^0 Y_{mr_2}^0 - I_{mr_2}^0 Y_{mr_1}^0}{I_{mr_1}^1 Y_{mr_2}^0 - I_{mr_2}^0 Y_{mr_1}^1} = 2 \frac{\varrho \cdot c}{\varrho_1 c_1} \dots \dots \dots (7)$$

Diese Gleichung (7) liefert unendlich viele Wurzelwerthe für  $m$ ; diese mögen der Reihe nach (mit dem kleinsten Werthe beginnend) mit  $m_1, m_2, m_3 \dots$  bezeichnet werden. Wird irgend einer dieser Wurzelwerthe in die oben gegebene einfache Lösung (6) eingesetzt, so befriedigt diese Lösung die Gleichungen (1) bis (3). Um der letzten Bedingungs-gleichung Genüge zu leisten, bilden wir die allgemeine Lösung für  $u$  durch Summation aller zulässigen particulären Lösungen und erhalten so als allgemeinsten Ausdruck:

$$u = A_1 \left( I_{m_1 r}^0 - \frac{I_{m_1 r_2}^0}{Y_{m_1 r_2}^0} Y_{m_1 r}^0 \right) e^{-\frac{k}{\varrho c} m_1^2 t} +$$

$$+ A_2 \left( I_{m_2 r}^0 - \frac{I_{m_2 r_2}^0}{Y_{m_2 r_2}^0} Y_{m_2 r}^0 \right) e^{-\frac{k}{\varrho c} m_2^2 t} + \dots \dots (8)$$

Die hierin vorkommenden Constanten  $A_1, A_2, \dots$  sind so zu wählen, dass die Anfangsbedingung (4)

$$u = u_0 \quad \text{für } t=0 \quad \text{für alle } r$$

erfüllt wird, also so zu bestimmen, dass die Gleichung besteht:

$$u_0 = A_1 \left( I_{m_1 r}^0 - \frac{I_{m_1 r_2}^0}{Y_{m_1 r_2}^0} Y_{m_1 r}^0 \right) + A_2 \left( I_{m_2 r}^0 - \frac{I_{m_2 r_2}^0}{Y_{m_2 r_2}^0} Y_{m_2 r}^0 \right) + \dots$$

Auf diese sehr schwierige Constantenbestimmung soll hier nicht näher eingegangen werden, da sie zur Berechnung

der besprochenen Versuche durchaus nicht erforderlich ist.

Eine nähere Betrachtung der Gleichung (7) lässt erkennen, dass die aufeinanderfolgenden Wurzelwerthe  $m$  mit wachsender Indexzahl rasch an Grösse zunehmen. Die Werthe der auf das erste Glied folgenden Glieder der allgemeinen Lösung (8) sind also schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit sehr klein gegenüber dem Werthe des ersten Gliedes; von einer gewissen Zeit an dürfen also diese Glieder als verschwindend klein gegenüber dem ersten Gliede betrachtet werden. Von dieser Zeit an ist der Ausdruck des Temperaturüberschusses der cylindrischen Flüssigkeitsschicht im Abstände  $r$  von der Axe:

$$u = A_1 \left( I_{m_1 r}^0 - \frac{I_{m_1 r_2}^0}{Y_{m_1 r_2}^0} Y_{m_1 r}^0 \right) e^{-\frac{k}{\varrho c} m_1^2 t}$$

Demnach ist der Temperaturüberschuss der inneren Grenzschicht der Flüssigkeitsschicht und folglich auch der Temperaturüberschuss der Quecksilbermasse des inneren Cylinders

$$u_{r=r_1} = u' = A_1 \left( I_{m_1 r_1}^0 - \frac{I_{m_1 r_2}^0}{Y_{m_1 r_2}^0} Y_{m_1 r_1}^0 \right) e^{-\frac{k}{\varrho c} m_1^2 t} = A e^{-\frac{k}{\varrho c} m_1^2 t}$$

Sind also in den Zeitmomenten  $t_0, t_1, t_2, \dots$  die Temperaturüberschüsse  $u'_0, u'_1, u'_2, \dots$ , gemessen worden, so lässt sich aus denselben das innere Wärmeleitungsvermögen der untersuchten Flüssigkeit nach der Formel berechnen:

$$k = \frac{\varrho \cdot c}{m_1^2} \frac{1}{t_{i+n} - t_n} \cdot \lg \left( \frac{u'_i}{u'_{i+n}} \right)$$

oder

$$k = \frac{\varrho \cdot c}{m_1^2} \cdot v,$$

wenn wir mit Hrn. Beetz die Grösse  $\frac{1}{t_{i+n} - t_n} \cdot \lg \left( \frac{u'_n}{u'_{i+n}} \right)$  als «Abkühlungsgeschwindigkeit»  $v$  bezeichnen.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor: zur Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens ist neben der Kenntniss der Abkühlungsgeschwindigkeit  $v$  die Kenntniss von  $\varrho$  und  $c$  und der ersten Wurzel  $m_1$  erforderlich; und diese Wurzel hängt von den Grössen  $\varrho$ ,  $c$ ,  $\varrho_1$ ,  $c_1$ ,  $r_1$  und  $r_2$  ab.

Diesen Umstand hat Hr. Beetz gänzlich übersehen; er setzt irrthümlich  $k = A \cdot v$ , wo die Constante  $A$  nur von der Form und den Dimensionen des Apparates, nicht aber von der Dichte und der specifischen Wärme der untersuchten Flüssigkeit abhängig sein soll. In Folge davon hat er auch seine Versuchsergebnisse falsch interpretirt.

Nur für diejenigen Flüssigkeiten, für welche das Product  $\varrho c$  (die specifische Wärme der Volumseinheit) denselben Werth besitzt, ist die Beetz'sche Annahme richtig, ist das Verhältniss der Abkühlungsgeschwindigkeiten gleich dem Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeiten. Dieses tritt auch aus den Beobachtungen an Schwefelkohlenstoff und Chloroform auf das deutlichste heraus:

	$\varrho \cdot c$	Weber		Beetz
		$k$ (absolut)	$k$ (rel., Wasser=100)	$k$ (rel., Wasser=100)
Schwefelkohlenstoff	0.325	0.0250	33.6	124.2
Chloroform	0.346	0.0220	29.5	113.3

Das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten dieser beiden Flüssigkeiten ist nach meinen Beobachtungen 1.14; die Zahlenwerthe des Hrn. Beetz liefern fast genau denselben Werth, nämlich 1.10.

Für alle Flüssigkeiten mit verschiedenen Werthen von  $\varrho c$  müssen die von Hrn. Beetz berechneten relativen Leitungsfähigkeiten unrichtig sein, und zwar um so un-

richtiger, je extremere Werthe die specifische Wärme der Volumseinheit besitzt. Die auf S. 69 gegebenen Zahlen belegen die Richtigkeit dieser Folgerung auf das deutlichste: Für Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform und Benzin, Flüssigkeiten, deren specifische Wärme der Volumseinheit zwischen 0.27 und 0.38 oscillirt, hat Hr. Beetz für die relativen Leitungsfähigkeiten (die Leitungsfähigkeit des Wassers gleich 100 gesetzt) Werthe gefunden, die fast vier mal grösser sind als ihre wahren Werthe.

Sobald Hr. Beetz seine Beobachtungen nach den Formeln der soeben entwickelten Theorie berechnen wird, wird er — dieses haben mir angenäherte provisorische Rechnungen gezeigt — Resultate erhalten, die mit den von mir gefundenen in gutem Einklang stehen. Die exacte Bestimmung der ersten Wurzel  $m_1$  der obigen transcendenten Gleichung wird jedoch keine so ganz einfache Sache sein; er werden erst eine Reihe von Hülfsätzen über die Bessel'schen Functionen abgeleitet werden müssen, ehe an eine bequeme Bestimmung dieses Wurzelwerthes gegangen werden kann. Ich komme vielleicht bei einer anderen Gelegenheit auf diesen Gegenstand zurück. Ich habe die exacte Berechnung der Beetz'schen Versuche hier nicht durchgeführt, weil Hr. Beetz keine genauen Angaben über die Grösse der Radien  $r_1$  und  $r_2$  gemacht hat und weil die nach dieser Beobachtungsmethode gewonnenen Resultate doch schwerlich genau sein können. Zunächst ist auf keinen Fall die Temperatur aller Massenelemente des inneren Quecksilbercylinders die gleiche und genau dieselbe wie die Temperatur der inneren Begrenzungsfläche; sodann modificirt das Dazwischentreten der beiden cylindrischen Glaswandungen [mit einer Dicke, die mit der Dicke der Flüssigkeitslamelle vergleichbar ist und mit einem Wärme-

leitungsvermögen, das von gleicher Grössenordnung ist wie das der Flüssigkeiten] den ohne diese Glaswandungen stattfindenden Verlauf der Wärmeleitung in der Flüssigkeitsschicht auf das erheblichste; und endlich lässt sich das Wärmequantum schwer in Rechnung ziehen, das auf dem Wege der inneren Glasleitung von dem inuereu Glas-cylinder nach dem äusseren übergeführt wird.

Dass in der That die von der Beetz'schen Methode gelieferten Beobachtungsdaten mit Fehlern behaftet sein müssen, geht aus diesen Daten auf das deutlichste hervor. Hr. Beetz hat die Wärmeleitung aller untersuchten Flüssigkeiten innerhalb zweier Temperaturintervalle bestimmt: zwischen  $8^{\circ}$  und  $14^{\circ}$  und zwischen  $28^{\circ}$  und  $36^{\circ}$ . Während nun die Abkühlungsgeschwindigkeit bei allen Flüssigkeiten in dem höher gelegenen Temperaturintervalle ausserordentlich viel grösser war als in dem tiefer gelegenen, blieb trotzdem der Werth der Abkühlungsgeschwindigkeit während jeder Beobachtungsreihe constant, während er doch bei fehlerfreier Methode innerhalb eines jeden dieser beiden Intervalle mit steigender Temperatur hätte wachsen müssen.

Mit diesen Fehlerquellen hängt wohl auch der Umstand auf das engste zusammen, dass Hr. Beetz für alle untersuchten Flüssigkeiten eine viel grössere Zunahme des Wärmeleitungsvermögens mit steigender Temperatur gefunden hat, als ich sie für Wasser, für einige Salzlösungen und für Glycerin gefunden habe.

#### IV. Das Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers.

##### 1.

Nach der Ermittlung der äusserst einfachen Relation zwischen dem Wärmeleitungsvermögen und der specifischen

Wärme der Volumseinheit durchsichtiger, nicht-metallischer Flüssigkeiten lag der Gedanke nahe, nun auch das Wärmeleitungsvermögen einer metallischen Flüssigkeit nach derselben Methode zu untersuchen und zunächst den absoluten Werth der Leitungsfähigkeit des Quecksilbers festzustellen.

Auf den Rand der unteren, schwach amalgamirten Kupferplatte wurde der früher schon erwähnte dünnwandige Glascylinder mit Gummi aufge kittet; hierauf wurde das auf Wärmeleitung zu untersuchende Quecksilber über der unteren Kupferplatte innerhalb des Ringes bis zu einer Dicke zwischen 1.5 und 1.8 Cm. aufgeschichtet und sodann mit der oberen (auf ihrer unteren Basisfläche ebenfalls schwach amalgamirten) Kupferplatte belastet. Die Dicke  $\Delta$  der zwischen den beiden Platten befindlichen Quecksilberlamelle wurde aus der gemessenen Distanz zwischen den oberen Basisflächen der beiden Platten und aus der bekannten Dicke  $\Delta_1$  der oberen Platte hergeleitet. Nachdem das Plattensystem mit der eingeschalteten Quecksilberlamelle die Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde dasselbe auf eine planparallele, genau horizontal gestellte, thauende Eisplatte gesetzt und mit einer auf  $0^\circ$  abgekühlten Kupferblechhülle umgeben; sodann wurde nach Ablauf von zwei Minuten der Gang der Abkühlung der oberen Kupferplatte in genau derselben Weise wie bei den früher untersuchten Flüssigkeiten verfolgt.

Das folgende Protocoll der ersten Beobachtungsreihe lässt ersehen, mit welcher Schärfe der Vorgang der Wärmeleitung in der Quecksilberlamelle beobachtet werden kann. Die erste Spalte giebt den Beobachtungsmoment an, die dritte Spalte liefert den dazugehörigen Galvanometerauschlag (bereits auf Bögen reducirt), die zweite Spalte ent-



hält die den Galvanometeraussschlägen entsprechenden Temperaturen der oberen Kupferplatte, die vierte Spalte giebt die gewöhnlichen Logarithmen der Galvanometeraussschläge und die fünfte Spalte liefert endlich die Differenz der Logarithmen je zweier um eine Minute abstehender Galvanometeraussschläge.

9 <sup>h</sup> 3' 0"	13°.85	249.3	2.39672	0.20555
10"	12.81	230.5	2.36267	0.20612
20"	11.77	211.9	2.32613	0.20787
30"	10.89	196.0	2.29226	0.20448
40"	10.08	181.4	2.25864	0.20326
50"	9.35	168.3	2.22608	0.20324
4' 0"	8.63	155.3	2.19117	0.20530
10"	7.98	143.4	2.15655	
20"	7.37	131.7	2.11826	
30"	6.80	122.4	2.08778	
40"	6.31	113.6	2.05538	
50"	5.86	105.4	2.02284	
5' 0"	5.38	96.8	1.98587	

Als Mittelwerth der Grösse  $\frac{1}{t_{n+i} - t_n} \log \left( \frac{u_i}{u_{i+n}} \right)$  ergibt sich aus dieser ersten Reihe: 0.20542; hierzu gehört eine mittlere Temperatur der Quecksilberlamelle gleich 4°.50

Drei weitere Versuchsreihen ergaben für dieselben beiden Grössen folgende Werthe:

0.20735	4°.50
0.20898	4.61
0.20801	4.52

Die aus diesen vier Versuchsreihen fließenden allgemeinen Mittelwerthe dieser beiden zusammengehörigen Grössen sind also:

0.20744	4°.53
---------	-------

Aus diesem allgemeinen Mittelwerthe 0.20744 und den übrigen Daten der Versuche:

$$\begin{array}{ll}
 M_1 = 1758 \text{ gr.} & c_1 = 0.0936 \\
 F_1 = 195.96 \text{ qcm.} & \rho c = 0.45 \\
 A = 1.737 \text{ cm.} & h_1 = 0.0057
 \end{array}$$

wird als Werth des Wärmeleitungsvermögens des Quecksilbers bei der Temperatur  $4^\circ.53$  gefunden:

$$k = 0.9094$$

Dieselbe Quecksilberlamelle wurde hierauf bei einer höheren Mitteltemperatur auf ihr Wärmeleitungsvermögen untersucht.

Das Plattensystem mit der eingeschalteten Quecksilberschicht wurde auf eine Temperatur von circa  $35^\circ$  erwärmt und sodann mit einer Hülle mit der constanten Temperatur  $U$  umgeben. Hierauf wurde die untere Kupferplatte in derselben Weise dauernd auf die Temperatur  $U$  des Wassers der Wasserleitung abgekühlt, wie es in den früheren Versuchen geschah. Nach diesem Verfahren habe ich ebenfalls 4 Versuchsreihen ausgeführt. Die folgende Tabelle enthält die Mittelwerthe des logarithmischen Decrementes  $\frac{1}{t_{i+n} - t_n} \log \left( \frac{u_i}{u_{i+n}} \right)$  und die dazu gehörigen

Werthe der mittleren Temperatur der Quecksilberlamelle:

0.22216	$17^\circ.1$
0.22043	17.1
0.22224	17.0
0.22 32	16.8

Die allgemeinen Mittelwerthe sind:  $0.22179$   $17^\circ.0$

Aus diesem Mittelwerthe  $0.22179$  und aus den oben genannten Daten für  $M_1$ ,  $c_1$  u. s. w. ergibt sich für die mittlere Temperatur von  $17^\circ.0$  der Werth des Wärmeleitungsvermögens

$$k = 0.9720$$

Nehmen wir in erster Annäherung an, dass sich die Wärme-

leitungsfähigkeit des Quecksilbers in linearer Weise mit zunehmender Temperatur steigert, setzen wir also

$$k = k_0 (1 + \alpha \cdot u)$$

so erhalten wir für die Werthe  $k_0$  und  $\alpha$  aus den beiden obigen Versuchsreihen die Zahlen:

$$\left. \begin{array}{l} k_0 = 0.8872 \\ \alpha = 0.0056 \end{array} \right\}$$

Die Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen stimmen in ziemlich guter Weise mit den Resultaten überein, welche Ångström vor 16 Jahren aus einer nur wenige Versuche umfassenden Untersuchung über die Wärmeleitungsfähigkeit des Quecksilbers gefunden hat\*). Durch Anwendung der von ihm erdachten, allbekannten Methode fand er den absoluten Werth der Wärmeleitungsfähigkeit des Quecksilbers bei der Temperatur  $50^\circ \text{C.}$  gleich 1.061. Aus der Formel

$$k = 0.8872 (1 + 0.0056 u)$$

findet sich für  $u = 50^\circ$  der Werth  $k = 1.13$ , ein Werth, der nur um wenige Procent von dem von Ångström gefundenen abweicht.

Die ausgeführten Versuche behandelten käufliches, nicht vollkommen reines Quecksilber; sie geben also vielleicht nicht ganz genau die wahren Werthe des Wärmeleitungsvermögens für Quecksilber. Trotzdem aber glaube ich aus ihnen mit Sicherheit folgern zu dürfen, dass die Grösse des Wärmeleitungsvermögens des Quecksilbers bei einer Temperatur von nahezu  $0^\circ$  gleich dem abgerundeten Werthe 0.90 ist und dass dieses Wärmeleitungsvermögen ganz erheblich mit steigender Temperatur zunimmt.

Für die nichtmetallischen, durchsichtigen Flüssigkeiten erhielten wir früher die einfache Beziehung:

\*) Poggendorffs Annalen, Band 123, pag. 468.

$$k = \eta \cdot \rho \cdot c$$

in welcher die Grösse  $\eta$  für eine Temperatur von einigen Graden über  $0^\circ$  den Mittelwerth 0.068 besitzt. Berechnen wir für Quecksilber und für dieselbe Temperatur (ca.  $4^\circ$ ) diese Grösse, so erhalten wir

$$\eta = 2.00$$

d. h. einen Werth, welcher circa 30 mal grösser ist als der für nichtmetallische, durchsichtige Flüssigkeiten gefundene.

Dieses Resultat drängt zu der Annahme: dass der Vorgang der Wärmeleitung in metallischen Flüssigkeiten von wesentlich anderen Momenten abhängt als in nichtmetallischen. Während in den letzteren die Wärmeleitung in einer einfachen Uebertragung der lebendigen Kraft der bewegten ponderablen Molecüle von Schicht zu Schicht zu bestehen scheint, lässt das für Quecksilber gefundene, ganz abweichende Resultat vermuthen, dass in der Wärmeleitung innerhalb der metallischen Substanzen die von Schicht zu Schicht stattfindende innere Strahlung das wesentliche Element ist und dass die zwischen je zwei Nachbarschichten eintretende Uebertragung der lebendigen Kraft der bewegten ponderablen Molecüle nur eine secundäre Bedeutung hat.

Damit fällt aber ein ganz neues Licht auf die bisher constatirte, jedoch vollkommen unbegriffene Analogie zwischen dem Wärmeleitungsvermögen und dem electricen Leitungsvermögen der Metalle. Es eröffnet sich jetzt die Aussicht, dass der parallele Verlauf dieser beiden Leitungsvermögen einer Erklärung zugänglich gemacht werden kann. Freilich ist vorher erst mit aller möglichen Schärfe zu untersuchen, wie weit dieser Parallelismus der beiden Leitungsvermögen geht, wo die Abweichung beginnt und

wie weit diese Abweichung reicht. Schon jetzt lässt sich erkennen, dass das Wärmeleitungsvermögen der Metalle nicht vollkommen genau proportional ihrem electrischen Leitungsvermögen ist; denn das electrische Leitungsvermögen des Quecksilbers nimmt mit steigender Temperatur ab nach der Relation

$$k = k_0 [1 - 0.00072 u],$$

während das electrische Leitungsvermögen mit wachsender Temperatur nach der Form

$$k = k_0 [1 + 0.0055 u]$$

zunimmt. Exactere und umfassendere Einsichten in diese Fragen sollen eingehende Untersuchungen ergeben, die ich gegenwärtig durch die Herren A. Tuschmied und G. Weber in meinem Laboratorium ausführen lasse. Nachdem in dem Vorstehenden eine Methode entwickelt worden ist, welche die Wärmeleitungsfähigkeit fast mit derselben Genauigkeit zu messen gestattet, mit welcher man gegenwärtig die electrische Leitungsfähigkeit zu messen vermag, wird sich kein ernstliches Hinderniss der weiteren Forschung auf diesem Gebiete entgegenstellen.

## 2.

Die für steigende Temperatur gefundene Zunahme des Wärmeleitungsvermögens von Quecksilber widerspricht den Ergebnissen einer Untersuchung, welche Hr. Herwig unter dem Titel: «Das Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers unabhängig von der Temperatur» vor fünf Jahren publicirt hat\*).

Es lässt sich jedoch zeigen, dass Hr. Herwig das Endresultat seiner Versuche in fehlerhafter Weise abgeleitet

---

\*) Poggendorffs Annalen, Band 151, pag. 177.

hat und dass die exacte Berechnung dieser Versuche zu genau demselben Resultate führt, das ich in den soeben besprochenen Versuchsreihen erhalten habe.

Hr. Herwig interessirte sich für die Frage: ob wohl das Wärmeleitungsvermögen der Metalle vollkommen proportional ihrem electricischen Leitungsvermögen ist und glaubte mit Recht, dass er die sicherste Antwort auf diese Frage gewinnen könnte, wenn er untersuchte, ob das Wärmeleitungsvermögen der Metalle ebenso in linearer Weise und mit genau demselben Coefficienten mit steigender Temperatur abnimmt, wie das electricische Leitungsvermögen. Um vollkommen genau definirbares Material zu haben, wurde flüssiges Quecksilber als Untersuchungsobject ausgewählt.

Eine circa 1 Cm. weite, beträchtlich lange und vertical gestellte Glasröhre wurde mit Quecksilber gefüllt, in eine Umgebung von constanter Temperatur (sie möge mit  $0^\circ$  bezeichnet werden) gebracht und in ihrem obersten Querschnitte auf einer höheren unveränderlichen Temperatur  $U$  dauernd erhalten. Zur Untersuchung wurde die stationäre Temperaturvertheilung benutzt, die nach Verlaufe einer gewissen Zeit in dem Quecksilberstabe eintrat.

Unter der Annahme, dass die äussere Wärmeleitfähigkeit  $h$  der Glasröhre unabhängig von der Temperatur  $u$  ist und unter der weiteren Annahme, dass die Differentialgleichung, welche die Temperaturvertheilung über die einzelnen Stabquerschnitte im stationären Zustande angiebt, die Form hat:

$$\frac{q \cdot k_0}{1 + \alpha u} \frac{d^2 u}{dx^2} = p \cdot h \cdot u$$

wo  $q$  den Querschnitt,  $p$  den Umfang der Glasröhre bedeutet und wo  $\frac{k_0}{1 + \alpha u}$  die Grösse des Wärmeleitungsver-

mögens des Quecksilbers für die Temperatur  $u$  darstellt, leitet Hr. Herwig folgende Beziehung ab zwischen der constanten Heiztemperatur  $U$  des obersten Querschnittes und der mittleren Temperatur  $\bar{u}$  des Quecksilberstabes:

$$\frac{U}{\bar{u}} = L \sqrt{\frac{p h}{q k_0}} \cdot \frac{1 + \alpha U}{\sqrt{1 + \frac{2}{3} \alpha U}},$$

worin  $L$  die Stablänge bezeichnet. Dieser Temperaturquotient ist also mit  $U$  variabel, sobald  $\alpha$  von Null verschieden ist. Diese Beziehung benutzte nun Hr. Herwig zur numerischen Bestimmung des Coefficienten  $\alpha$ . Es wurden eine Reihe verschiedener Temperaturen  $U$  hergestellt und die dazu gehörigen mittleren Temperaturen  $\bar{u}$  in sinnreicher Weise gemessen. Die folgenden drei Zeilen enthalten den Niederschlag der Versuchsergebnisse. Es fand sich im Mittel für

$$U = 42^{\circ}.36 \quad \bar{u} = 5^{\circ}.64 \text{ und somit } \frac{U}{\bar{u}} = 7.512 \dots (4 \text{ Versuche})$$

$$U = 112^{\circ}.10 \quad u = 14^{\circ}.90 \quad \text{,,} \quad \frac{U}{\bar{u}} = 7.523 \dots (12 \text{ Versuche})$$

$$U = 139^{\circ}.01 \quad \bar{u} = 18^{\circ}.50 \quad \text{,,} \quad \frac{U}{\bar{u}} = 7.515 \dots (6 \text{ Versuche})$$

Daraus schloss Hr. Herwig: « Die Versuchsergebnisse der letzten Columnne entscheiden mit aller Evidenz die vorliegende Frage dahin, dass das Wärmeleitungsvermögen des reinen Quecksilbers zwischen  $40^{\circ}$  und  $160^{\circ}$  völlig constant ist. »

Diese Folgerung ist unrichtig, weil sie sich auf zwei (oben genannte) Annahmen stützt, die nicht zutreffend sind. Die äussere Wärmeleitung  $h$  ist nicht unabhängig von der Temperatur, und die Differentialgleichung, welche die stationäre Temperaturvertheilung in einem Stabe angiebt, dessen innere Wärmeleitungsfähigkeit mit wachsen-

der Temperatur in linearer Weise abnimmt, hat eine andere Form als die von Hrn. Herwig gegebene Differentialgleichung. Die zuverlässigsten Untersuchungen, die bisher über den Vorgang der äusseren Wärmeleitung ausgeführt worden sind, zeigen, dass das äussere Wärmeleitungsvermögen mit steigender Temperatur zunimmt und zwar in erster Annäherung der Temperatur proportional zunimmt; das äussere Wärmeleitungsvermögen  $h$  hat also für die Temperatur  $u$  den Werth  $h_0 (1 + \beta u)$ . Um die exacte Form für die Differentialgleichung zu erhalten, welche die Temperaturvertheilung im Stabe im stationären Zustande angiebt, ist von der Bedingung auszugehen, die erfüllt sein muss, damit die Temperaturvertheilung eine stationäre sein kann. Wird angenommen, dass das Stabmaterial bei der Temperatur  $u$  ein inneres Wärmeleitungsvermögen gleich  $k_0 (1 - \alpha u)$  besitzt und wird die constante Temperatur der Umgebung des Stabes gleich Null gesetzt, so ist diese Bedingung für ein unendlich dünnes Element des Stabes mit der Abscisse  $x$ , der Temperatur  $u$  und der Dicke  $dx$  die folgende:

$$-qk_0(1-\alpha u)\frac{du}{dx} + qk_0\left(1-\alpha\left(u+\frac{du}{dx}dx\right)\right)\left(\frac{du}{dx}+\frac{d^2u}{dx^2}dx\right) - p h_0(1+\beta u)u = 0$$

oder, wenn die kürzeste Form gewählt wird, die Grösse  $\frac{pk_0}{qk_0} = a^2$  gesetzt wird und unendlich kleine Grössen höherer Ordnung vernachlässigt werden:

$$\frac{d^2u}{dx^2} - \frac{\alpha}{2} \frac{d^2(u^2)}{dx^2} - a^2u - a^2\beta \cdot u^2 = 0 \quad (1)$$

Der Stab soll in dem Querschnitte  $x = 0$  dauernd auf der Temperatur  $U$  erhalten werden und seine Länge  $L$  sei so beträchtlich, dass der Endquerschnitt in  $x = L$



dauernd die Temperatur der Umgebung  $u = 0$  habe. Die Lösung der obigen Differentialgleichung hat dann die beiden Grenzgleichungen zu erfüllen:

$$\text{für } x = 0 \quad \text{ist} \quad u = U \quad (2)$$

$$\text{für } x = L \quad \text{ist} \quad u = 0 \quad (3)$$

Wären die beiden Wärmeleitungsfähigkeiten  $h$  und  $k$  von der Temperatur unabhängig, wären also die beiden Coefficienten  $\alpha$  und  $\beta = 0$ , so würde diejenige Lösung der obigen Differentialgleichung, die zugleich auch die beiden Grenzgleichungen erfüllt, die folgende sein:

$$u = U \cdot e^{-\alpha x},$$

falls die Länge  $L$  so bedeutend genommen wird, dass  $e^{-\alpha L}$  verschwindend klein ausfällt. In dem Falle dass  $\alpha$  und  $\beta$  von Null verschieden sind, geben wir der Lösung der Differentialgleichung die Form

$$u = A e^{-\alpha x} + B e^{-2\alpha x} \quad (4)$$

und suchen die Constanten  $A$  und  $B$  so zu bestimmen, dass diese Lösung sowohl der Differentialgleichung als auch den beiden Grenzgleichungen genügt. Die Constante  $B$  verschwindet mit den Coefficienten  $\alpha$  und  $\beta$ . Sehen wir von den Gliedern ab, welche die zweiten und höheren Potenzen der beiden Coefficienten  $\alpha$  und  $\beta$  als Factoren enthalten, so erhalten wir in der angegebenen Form eine sehr angenäherte Lösung der Differentialgleichung, sobald wir

$$B = \frac{1}{3} A^2 (\beta + 2\alpha) \quad (5)$$

setzen. Damit die Lösung (4) die Grenzgleichung (2) erfülle, hat die weitere Relation zu gelten:

$$U = A + B \quad (6)$$

Die Gleichungen (5) und (6) liefern die Mittel zur Bestimmung der Constanten  $A$  und  $B$ . Vernachlässigen wir auch hier bei dieser Constantenbestimmung die zweiten und höheren Potenzen der kleinen Grösse  $(\beta + 2\alpha)$ , so erhalten wir aus (5) und (6):

$$\left. \begin{aligned} A &= U \left( 1 - \frac{1}{3} (\beta + 2\alpha) U \right) \\ B &= \frac{1}{3} U^2 (\beta + 2\alpha) \end{aligned} \right\}$$

Im stationären Zustande ist also die Temperatur über den Stab (die Quecksilberröhre) hin nach folgendem Gesetz vertheilt:

$$u = U \left( 1 - \frac{1}{3} (\beta + 2\alpha) U \right) e^{-\alpha x} + \frac{1}{3} U^2 (\beta + 2\alpha) e^{-2\alpha x} \quad (7)$$

Aus diesem Vertheilungsgesetz der Temperatur lässt sich der Werth des von Hrn. Herwig benutzten Temperaturquotienten  $\frac{U}{u}$  leicht finden. Ist die Temperaturvertheilung in dem Stabe stationär geworden, so ist in jedem Zeitelemente die dem Stabe durch den Querschnitt bei  $x = 0$  in Folge der inneren Wärmeleitung zugeführte Wärme gleich derjenigen Wärmemenge, welche die gesammte Staboberfläche an die kühlere Umgebung abgibt. Die zuerst genannte Wärmemenge, sie heisse  $W_1$ , hat für die Zeitlänge 1 den Werth:

$$W_1 = -k_0 (1 - \alpha U) q \left( \frac{du}{dx} \right)_{x=0} = k_0 \cdot q \cdot a (1 - \alpha U) \left( U + \frac{1}{3} (\beta + 2\alpha) U^2 \right) \quad (8)$$

Der Ausdruck der Wärmemenge  $W_2$ , welche in der Zeiteinheit von der gesammten Staboberfläche an die auf  $0^\circ$  abgekühlte Umgebung abgegeben wird, ist:

$$W_2 = \int_0^L p \cdot h_0 (1 + \beta u) \cdot u \cdot dx = \int_0^L p h_0 \cdot u \cdot dx + \int_0^L p h_0 \beta \cdot u^2 \cdot dx$$

Der Werth des ersten Integrals kann einerseits durch  $q h_0 \bar{u} L$ , anderseits durch

$$\frac{p h_0}{a} \left\{ U \left( 1 - \frac{1}{3} (\beta + 2\alpha) U \right) (1 - e^{-aL}) + \frac{U^2}{6} (\beta + 2\alpha) (1 - e^{-2aL}) \right\}$$

oder, da  $e^{-aL}$  als verschwindend klein angenommen worden ist, durch

$$\begin{aligned} \frac{p h_0}{a} \left\{ U \left( 1 - \frac{1}{3} (\beta + 2\alpha) U \right) + \frac{U^2}{6} (\beta + 2\alpha) \right\} = \\ = \frac{p h_0}{a} \left\{ U \left( 1 - \frac{1}{6} (\beta + 2\alpha) U \right) \right\} \end{aligned}$$

ausgedrückt werden. Der Werth der mittleren Stabtemperatur ist also:

$$\bar{u} = \frac{U}{aL} \left( 1 - \frac{1}{6} (\beta + 2\alpha) U \right) \quad (9)$$

Der Werth des zweiten Integrals lässt sich, falls wie bisher die mit den zweiten und höheren Potenzen der Coefficienten  $\alpha$  und  $\beta$  versehenen Glieder vernachlässigt werden und die Grösse  $e^{-aL}$  wie bisher als verschwindend klein betrachtet wird, durch den Ausdruck ersetzen:

$$\frac{p h_0 \beta}{2\alpha} \cdot U^2 \left( 1 - \frac{2}{3} (\beta + 2\alpha) U \right)$$

oder durch den gleichwerthigen

$$\frac{1}{2} p h_0 \cdot \beta \cdot \bar{u} \cdot L U \left( 1 - \frac{1}{2} (\beta + 2\alpha) U \right)$$

Der Ausdruck für die Wärmemenge  $W_2$  ist also:

$$W_2 = p \cdot h_0 \cdot L \cdot \bar{u} \left( 1 + \frac{\beta}{2} U \left\{ 1 - \frac{1}{2} (\beta + 2\alpha) U \right\} \right)$$

oder, wenn wie bisher die Glieder, welche die zweiten und höheren Potenzen der Coefficienten  $\alpha$  und  $\beta$  enthalten, vernachlässigt werden,

$$W_2 = p \cdot h_0 \cdot L \cdot \bar{u} \left( 1 + \frac{\beta}{2} U \right)$$

Setzen wir jetzt die für  $W_1$  und  $W_2$  gefundenen Werthe in die den stationären Temperaturzustand characterisirende Gleichung  $W_1 = W_2$  ein, so erhalten wir die Relation:

$$U \cdot q \cdot k_0 \alpha (1 - \alpha U) \left( 1 + \frac{1}{3} (\beta + 2\alpha) U \right) = p \cdot h_0 \cdot L \cdot \bar{u} \left( 1 + \frac{\beta}{2} U \right)$$

d. h.

$$\frac{U}{\bar{u}} = \alpha L \left( 1 + \frac{1}{6} (\beta + 2\alpha) U \right) \quad (10)$$

Für den Fall, dass  $\beta = 0$  wäre, eine Annahme die Hr. Herwig bei der Ableitung des Werthes  $\frac{U}{\bar{u}}$  getroffen hat, würde also nicht die von Hrn. Herwig aus einer unexacten Differentialgleichung abgeleitete Gleichung

$$\frac{U}{\bar{u}} = \alpha L \frac{1 + \alpha U}{\sqrt{1 + \frac{2}{3} \alpha U}} = \alpha L \left( 1 + \frac{2}{3} \alpha U \right)$$

resultiren, sondern

$$\frac{U}{\bar{u}} = \alpha L \left( 1 + \frac{1}{3} \alpha U \right).$$

Die Gleichung (10) zeigt: ist die Coefficientensumme  $\beta + 2\alpha \geq 0$ , so nimmt der Temperaturquotient  $\frac{U}{\bar{u}}$  mit steigender Temperatur  $U$  <sup>zu</sup> ab; ist die Coefficientensumme  $\beta + 2\alpha = 0$ , also  $\beta = 0$  und  $\alpha = 0$ , oder aber  $\alpha = -\frac{\beta}{2}$ , so ist der Temperaturquotient  $\frac{U}{\bar{u}}$  von der Temperatur  $U$  unabhängig.

Hr. Herwig fand in seinen Versuchen diesen Quotienten unabhängig von der Temperatur und schloss daraus, dass der Coefficient  $\alpha$  gleich Null ist; dieser Schluss ist unzulässig, weil der Coefficient  $\beta$  existirt und zwar stets einen positiven Werth besitzt. Aus den Herwig'schen Messungen darf nur geschlossen werden, dass

$$\alpha = -\frac{\beta}{2} \text{ ist,}$$

dass also die innere Wärmeleitungsfähigkeit des Quecksilbers in linearer Weise (in erster Annäherung) mit steigender Temperatur zunimmt und dass der Coefficient dieser Zunahme gleich, oder nahezu gleich, der Hälfte des Coefficienten der Zunahme des äusseren Wärmeleitungsvermögens ist.

Nach meinen Erfahrungen und nach den Ergebnissen einer Reihe von Bestimmungen über das äussere Wärmeleitungsvermögen, die alljährlich als Uebungsaufgaben in meinem Laboratorium ausgeführt werden, hat der Coefficient  $\beta$  einen Werth, welcher zwischen 0.010 und 0.0125 liegt.

Wird für  $\beta$  der Mittelwerth  $\beta = 0.0110$  genommen, so folgt aus Hrn. Herwigs Messungen, dass das Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers mit steigender Temperatur nach der Form

$$k = k_0 (1 + 0.0055.u)$$

zunimmt — ein Resultat, das qualitativ und quantitativ mit den Ergebnissen meiner Messungen über die Wärmeleitung im Quecksilber auf das Beste übereinstimmt.

---

Die in dieser Abhandlung dargelegte Methode zur Bestimmung des absoluten Wärmeleitungsvermögens von Flüssigkeiten lässt sich auch mit dem besten Erfolg zur Untersuchung der Wärmeleitungsfähigkeit fester Substanzen verwenden. Ich lasse gegenwärtig die absolute Wärmeleitungsfähigkeit einer Reihe von schlecht leitenden Metallen, wie Blei, Wismuth u. s. w. nach dieser Methode messen und gleichzeitig das electriche Leitungsvermögen dieser Metalle bestimmen, um etwas sicherere Aufschlüsse

über die Analogie zwischen dem Wärme- und dem electrischen Leitungsvermögen der Metalle zu erhalten, als die bisherigen Beobachtungen geliefert haben.

Auch zur Bestimmung des absoluten Wärmeleitungsvermögens der Gase leistet die Methode gute Dienste. Die Effecte der Gasströmungen, die in dem Stefan'schen Apparate nur durch erhebliche Verkleinerung der Dichte des untersuchten Gases zum Verschwinden gebracht werden können, fallen hier gänzlich fort, und es lässt sich z. B. ein etwa bestehender Einfluss des Druckes auf das Wärmeleitungsvermögen auf das schärfste untersuchen.

Zürich, im November 1879.

---

## Notizen.

---

### **Tagebuch merkwürdiger physikalischer Wahrnehmungen auf dem Seeberge im Jahr 1798.**

Im Juni bemerkte ich, dass zwei Gewitter, die einander berührten oder wohl gar näher zusammenhingen, fast immer die Blitze mit einander wechselten, zuweilen aber auch an beiden äussersten Enden zugleich blitzten. — Den 8. Juli bemerkte ich bei einem Gewitter nach Osten einen ganz horizontal sich schlängelnden Blitz, der vom nördlichen Ende der Wolke zu äusserst anfang, und gegen Süden in die Wolke horizontal hereinfuhr. — Den 11. Juli sah ich bey einem gewaltigen Gewitter aus Nordwest zwey schlängelnde Blitze in einer Distanz von etwa 10 Graden zugleich herunterfahren, die durch einen horizontalen Blitz verbunden waren. — Den 27. Juli sah ich um 3 Uhr Abends einen Regenbogen, der nur etwa 200 Schritte von der Sternwarte nach Osten zu unter dem Horizonte im Felde sich anfieng, etwa 10 Grad in die Höhe stieg, und seinen andern Fuss eben so nahe diesseits derselben hatte. Er war sehr stark und helle, weil ein starker