

Zusammenfassung des Artikels "Über das Wärmeleitvermögen, die spezifische Wärme und die innere Reibung der Gase" von Arnold Eucken

In der vorliegenden Arbeit befasst sich A. Eucken mit der Beziehung zwischen dem Wärmeleitvermögen, der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen, der inneren Reibung und einem Zahlenfaktor. Es wird untersucht, wie sich diese Beziehung bei verschiedenen Gasen und Temperaturen verhält. Eucken stellt fest, dass bei einigen Gasen die Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitvermögens und der inneren Reibung ähnlich ist, sofern die spezifische Wärme annähernd konstant bleibt. In diesen Fällen ist der Zahlenfaktor mit der Temperatur nicht oder nur wenig veränderlich.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Wasserstoff eine Divergenz der Temperaturkurven des Wärmeleitvermögens und der inneren Reibung auf einen signifikanten Abfall der spezifischen Wärme bei sinkender Temperatur hinweist. Diese Erkenntnis wurde durch direkte Messungen der Molekularwärme des Wasserstoffs bestätigt. Daraus ergibt sich die Zielsetzung, auch bei anderen Gasen zu untersuchen, ob die Temperaturfunktionen des Wärmeleitvermögens und der inneren Reibung auf eine Abnahme der Molekularwärme bei tiefen Temperaturen hinweisen.

Eucken hebt hervor, dass das verwendete Verfahren zwar nur qualitative Ergebnisse liefert, da der Zahlenfaktor bei einer Änderung der spezifischen Wärme nicht konstant bleibt, jedoch dennoch von Bedeutung ist. Die Methode besitzt den Vorzug, auch bei geringen Drücken und tiefen Temperaturen anwendbar zu sein, wo direkte Messungen der spezifischen Wärme oder der spezifischen Wärme bei konstantem Druck nicht mehr durchführbar sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ergebnisse neuer Wärmeleitfähigkeitsmessungen zwischen 21 und 273 Grad Celsius in Tabellenform präsentiert werden. Die beobachteten Werte für den Zahlenfaktor stimmen in vielen Fällen mit den berechneten Werten überein, insbesondere bei Wasserstoff, wo der Zahlenfaktor bei sehr tiefen Temperaturen dem für einatomige Gase geltenden Wert von 2,5 nahekommt. In einigen Fällen sind die beobachteten Werte für den Zahlenfaktor jedoch erheblich kleiner als die berechneten, was auf unvollständigen Energieaustausch hinweist. Die Berechnung der Avogadro-Zahl führt, basierend auf der Theorie von Chapman, für die Gase Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Kohlendioxid im Durchschnitt zu einem Wert von 63 mal 10 hoch 22.

Über das Wärmeleitvermögen, die spezifische Wärme und die innere Reibung der Gase.

(Aus dem Physikal.-chem. Institut der Universität Berlin.)

Von A. Eucken

i. Vor einiger Zeit war die bekannte Beziehung:

$$k = K c_v \eta$$

(k Wärmeleitvermögen, c_v spezifische Wärme bei konstantem Volumen, η innere Reibung, K ein Zahlenfaktor) bei einigen Gasen auf ihr Verhalten bei verschiedenen Temperaturen geprüft worden¹). Es hatte sich gezeigt, daß bei einigen Gasen die Temperaturabhängigkeit von k und η die gleiche ist, falls c_v angenähert konstant ist, daß also in diesen Fällen K mit der Temperatur nicht (oder nur wenig) veränderlich ist. Gleichzeitig konnte bei Wasserstoff aus einer Divergenz der Temperaturkurven von k und η bereits auf einen beträchtlichen Abfall von c_v bei sinkender Temperatur geschlossen werden. Da dieses Ergebnis nun durch die direkte Messung der Molekularwärme des Wasserstoffs²) bestätigt wurde, lag es nahe zu untersuchen, ob auch bei anderen Gasen die Temperaturfunktionen von k und η eine Abnahme der Molekularwärme bei tiefen Temperaturen andeuten. Das Verfahren liefert zwar, wie es scheint, nur qualitative Resultate, da der Faktor K bei einer Änderung von c_v nicht konstant bleibt und diese Veränderlichkeit möglicherweise bei den einzelnen Gasen verschieden ist, trotzdem verdient die Methode wohl Beachtung, denn sie besitzt den Vorzug, noch bei sehr geringen Drucken (und daher tiefen Temperaturen) anwendbar zu sein, wo eine direkte Messung von c_v oder c_p nicht mehr ausführbar ist.

Vom Standpunkt unserer jetzigen theoretischen Kenntnisse ist bei anderen Gasen als Wasserstoff eine merkliche Abnahme von C_v innerhalb eines selbst dieser Methode noch zugänglichen Gebiets von vornherein nicht zu erwarten. Die korrekte Anwendung der Formeln der Energiequantentheorie führt nämlich zu dem Ergebnis, daß der von der Rotationsenergie eines Gasmoleküls herrührende Anteil der Molekularwärme (C_r) für sämtliche Gase eine universelle Funktion des Produktes: Trägheitsmoment des Moleküls \times Temperatur sein muß³). Das Trägheitsmoment des Stickstoffs,

¹Diese Zeitschr. **12**, 1101, 1911.

²A. Eucken, Berl. Sitzber. **1912**, 141; Scheel u. Heuse, *ibid.* **1913**, 44

³Vgl. A. Einstein und O. Stern, *Ann.d. Phys.* 1913

О теплопроводности, удельной теплоёмкости и вязкости газа.

(Физико-химический институт Берлинского университета)
Арнольд Ойкен

i. До последнего времени было известно соотношение: $k = K c_v \eta$

(k – коэффициент теплопроводности, c_v – удельная теплоемкость при постоянном объеме, η – вязкость, K – числовой коэффициент), справедливое для некоторых газов при различных температурах.¹ Оно показывало, что для данных газов k и η зависят от температуры одинаковым образом, если c_v приближенно равна константе, и, следовательно, K не зависит (или слабо зависит) от температуры. В то же время, по поведению графиков температуры для водорода можно сделать вывод о значительном снижении c_v при понижении температуры. Этот результат подтвержден прямым измерением молекулярной теплоёмкости водорода², отсюда имеет смысл исследовать, указывает ли для других газов зависимость для k и η на такое же поведение при низких температурах. Данная методика хотя и даёт, по-видимому, только качественные результаты, в ней коэффициент K не остается постоянным из-за изменения c_v , и данное изменение может быть разным для разных газов, тем не менее, этот метод заслуживает внимания, потому что обладает преимуществом, так как применим при достаточно низких давлениях (и следовательно низких температурах), тогда как прямые измерения c_v или c_p уже неосуществимы.

С точки зрения нашего текущего теоретического понимания для других газов, помимо водорода, заметное снижение C_v , в пределах возможного в данной методологии, не ожидается. Корректное применение формул для энергии из квантовой физики приводит к выводу о том, что вклад вращательной энергии (C_r) в молекулярную теплоемкость газа, должен быть универсальной функцией произведения момента инерции молекул и температур для всех газов.³ Момент инерции азота, являющегося наиболее тяжелым двухатомным сжимаемым газом и имеющим похожее на водород молекулярное строение, должен быть примерно в 20 раз больше, чем у водорода, поэтому молекулярная теплоемкость азота должна

des nach dem Wasserstoff am schwersten koerziblen zweiatomigen Gasen müßte nun, falls der Bau des N_2 -Moleküls dem des H_2 -Moleküls analog ist, etwa 20 mal größer als das des Wasserstoffs sein, daher sollte die Molekularwärme des Stickstoffs erst bei etwa 14° abs. dieselbe Abweichung vom Normalwert zeigen, wie die des Wasserstoffs bei 273° (etwa 3 Proz.). Entgegen dieser Erwartung deuten direkte Messungen von c_p ¹⁾ bereits bei 92° einen merklichen Abfall der Molekularwärme von N_2 und CO an. Dieses Ergebnis, das durch die in dieser Untersuchung mitgeteilten Beobachtungen durchaus gestützt wird, ist offenbar nur so zu erklären, daß der Abstand der als Massenpunkte gedachten Atome im N_2 -Molekül noch erheblich (2-3 mal) geringer als im H_2 -Molekül ist, wo er nach Einstein etwa $0,45 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt. Außer der Temperaturveränderlichkeit von c_v schien es von Interesse, das Verhalten des für die Gastheorie wichtigen Faktors K in seiner Abhängigkeit nicht allein von der Temperatur, sondern auch von den Eigenschaften des Gases (C_v , Molekulargewicht, Atomzahl usw.) zu untersuchen. Das zurzeit vorliegende experimentelle Material ist auffallenderweise noch sehr lückenhaft und, wie es scheint, durch eine Anzahl unrichtiger Messungen (insbesondere der Wärmeleitfähigkeit) entstellt.

In theoretischer Hinsicht wurde kürzlich durch eine sehr sorgfältige und umfassende Berechnung von Chapman²⁾ ein erheblicher Fortschritt erzielt, durch die u. a. ganz allgemein nachgewiesen wurde, daß K den Wert 2,5 haben muß, wenn die Moleküle sphärisch symmetrisch sind und nur translatorische Energie besitzen; von der sonstigen Beschaffenheit des Atommodells ist dieser Wert völlig unabhängig. Bekanntlich war man bisher zu dem Werte $K = 2,5$ nur auf Grund des Maxwell'schen Kraftgesetzes gelangt; da diese Zahl nun bei einigen einatomigen Gasen tatsächlich gefunden wurde, hatte man geglaubt, hierin eine Bestätigung dieses Gesetzes erblicken zu müssen, obgleich der nach dem Maxwell'schen Gesetz zu erwartende Temperaturverlauf von η ($\eta \approx T$) mit dem wirklichen nicht übereinstimmt. In Wahrheit beruht der Faktor $K = 2,5$ nur auf den allgemeinen Grundlagen der kinetischen Theorie, d.h. auf den klassischen mechanischen Grundgesetzen; seine Bestätigung wäre der vom Standpunkt der klassischen Theorie unbedingt zu fordern; seine Nichtbestätigung würde

zeigen, daß das Gas sich nicht als einatomig verhält, sondern ein Molekül aus mehreren Atomen besteht. Es zeigt sich, daß die Molekularwärme des Stickstoffs bei 92° nur um etwa 10% von der bei 273° abweicht, während sie bei 14° abs. um etwa 20% größer sein sollte. Dieser Befund ist ein sehr wichtiger Hinweis auf die Unrichtigkeit der Theorie, die die Molekularwärme als Funktion der Temperatur allein betrachtet. Er zeigt, daß die Molekularwärme eine Funktion der Temperatur und der Eigenschaften des Gases ist. Dieser Befund ist ein sehr wichtiger Hinweis auf die Unrichtigkeit der Theorie, die die Molekularwärme als Funktion der Temperatur allein betrachtet. Er zeigt, daß die Molekularwärme eine Funktion der Temperatur und der Eigenschaften des Gases ist. Dieser Befund ist ein sehr wichtiger Hinweis auf die Unrichtigkeit der Theorie, die die Molekularwärme als Funktion der Temperatur allein betrachtet. Er zeigt, daß die Molekularwärme eine Funktion der Temperatur und der Eigenschaften des Gases ist.

В теоретическом отношении значительный прогресс был достигнут Чепменом⁵ путем весьма аккуратных и тщательных вычислений, при помощи которых было продемонстрировано, среди прочего, что значение K должно быть 2,5, при условии, что молекулы обладают сферической симметрией и только поступательной энергией; данное значение полностью независимо от других особенностей модели атома. До сих пор значение 2,5 было известно только из закона Максвелла; и так как это число было найдено для некоторых одноатомных газов, это считалось подтверждением этого закона, даже хотя и зависимость η от температуры согласно закону Максвелла не подтверждалось реальными наблюдениями. На самом деле показатель $K = 2,5$ основывается только на общих принципах кинетической теории, а значит на законах классической механики, следовательно его подтверждение несомненно необходимо с точки зрения классической теории; его опровержение пошатнет эту теорию так же, как уже произошло для на самом деле неверного закона Дюлонга-Пти

¹⁾Scheel u. Heuse, l.c.

²⁾Phil. Trans. A **211**, 433, 1912

diese Theorie etwa ebenso erschüttern, wie es z. B. die tatsächliche Ungültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes für feste Körper bei tiefen Temperaturen bereits getan hat³).

2. Die elementare Theorie liefert bekanntlich für den Faktor K den Wert 1. Die Ursache, warum die exakte Theorie für einatomige Gase einen beträchtlich höheren Wert ergibt, besteht offenbar in folgendem: Die Bewegungsgröße wird von sämtlichen Molekülen, sowohl den schnellen, wie den langsamen, gleichmäßig transportiert, z. B. kann ein extrem schnelles Molekül ebensogut mit einem großen, wie mit einem kleinen Betrage der Bewegungsgröße behaftet sein. Anders liegen die Verhältnisse beim Transport translatorischer Energie. Ein in der Richtung des Wärmegefälles fliegendes, besonders schnelles Molekül transportiert gleichzeitig eine besonders hohe Translationenergie, die langsamen Moleküle befördern dem entsprechend eine geringe Translationenergie. Insgesamt wird daher der Transport der Translationenergie gegenüber dem der Bewegungsgröße gesteigert was bei der Berechnung durch einen Faktor $K > 1$ zum Ausdruck kommt.

Ebenso wie die Bewegungsgröße verhält sich die Rotationsenergie. Wir sind berechtigt anzunehmen, daß die Translationsenergie von der Rotationsenergie völlig unabhängig ist (Maxwellsches Verteilungsgesetz), daß z. B. ein Molekül von großer Translationsgeschwindigkeit ebensogut eine große, wie eine kleine Rotationsgeschwindigkeit besitzen kann. Diese Unabhängigkeit sowohl der Bewegungsgröße als auch der Rotationsgeschwindigkeit eines einzelnen Moleküls, dessen Translationsgeschwindigkeit bewirkt, daß hier die elementare Theorie richtig sein muß, somit hat K (K_r) hier den Wert 1. Bezeichnet man somit mit c_t bzw. c_r den der Translations- bzw. Rotationsenergie entsprechenden Anteil der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen, so ist allgemein:

$$k = (K_t c_t + K_r c_r) \eta = \left(2,5 \frac{c_t}{c_v} + \frac{c_r}{c_v}\right) c_v \eta$$

Für starre zweiatomige Gase $\left(\frac{c_r}{c_v} = \frac{2}{5}\right)$ folgt somit $K = 1,90$, ein Wert, der bei den Versuchen nahezu erreicht, in der Regel etwas überschritten wird (vgl. Tab.

³Die Berechnung, die zu $K = 2,5$ führte, was bisher nur mit einigen Vernachlässigungen durchführbar; sollte sich daher der Absolutwert 2,5 nachträglich noch etwas ändern (was wenig wahrscheinlich ist), so müßte der neue Wert nach der klassischen Theorie doch unbedingt 1. für alle einatomigen Gase universell, 2. von der Temperatur unabhängig sein.

für festen Körper bei niedrigen Temperaturen⁶.

2. Elementare Theorie, wie allgemein bekannt, prognostiziert für den Koeffizienten K den Wert 1. Der Grund, weshalb die exakte Theorie für einatomige Gase einen beträchtlich höheren Wert ergibt, besteht offenbar in folgendem: Die Bewegungsgröße wird von sämtlichen Molekülen, sowohl den schnellen, wie den langsamen, gleichmäßig transportiert, z. B. kann ein extrem schnelles Molekül ebensogut mit einem großen, wie mit einem kleinen Betrage der Bewegungsgröße behaftet sein. Anders liegen die Verhältnisse beim Transport translatorischer Energie. Ein in der Richtung des Wärmegefälles fliegendes, besonders schnelles Molekül transportiert gleichzeitig eine besonders hohe Translationenergie, die langsamen Moleküle befördern dem entsprechend eine geringe Translationenergie. Insgesamt wird daher der Transport der Translationenergie gegenüber dem der Bewegungsgröße gesteigert was bei der Berechnung durch einen Faktor $K > 1$ zum Ausdruck kommt.

Analogisch dem Impuls verhält sich die Rotationsenergie. Wir sind berechtigt anzunehmen, daß die Translationsenergie von der Rotationsenergie völlig unabhängig ist (Maxwellsches Verteilungsgesetz), daß z. B. ein Molekül von großer Translationsgeschwindigkeit ebensogut eine große, wie eine kleine Rotationsgeschwindigkeit besitzen kann. Diese Unabhängigkeit sowohl der Bewegungsgröße als auch der Rotationsgeschwindigkeit eines einzelnen Moleküls, dessen Translationsgeschwindigkeit bewirkt, daß hier die elementare Theorie richtig sein muß, somit hat K (K_r) hier den Wert 1. Bezeichnet man somit mit c_t bzw. c_r den der Translations- bzw. Rotationsenergie entsprechenden Anteil der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen, so ist allgemein:

$$k = (K_t c_t + K_r c_r) \eta = \left(2,5 \frac{c_t}{c_v} + \frac{c_r}{c_v}\right) c_v \eta$$

Für starre zweiatomige Gase $\left(\frac{c_r}{c_v} = \frac{2}{5}\right)$ folgt somit $K = 1,90$, ein Wert, der bei den Versuchen nahezu erreicht, in der Regel etwas überschritten wird (vgl. Tab.

⁶Raschys, die wir zu $K = 2,5$ führten, was bisher nur mit einigen Vernachlässigungen durchführbar; sollte sich daher der Absolutwert 2,5 nachträglich noch etwas ändern (was wenig wahrscheinlich ist), so müßte der neue Wert nach der klassischen Theorie doch unbedingt 1. für alle einatomigen Gase universell, 2. von der Temperatur unabhängig sein.

3). Ob diese Abweichung durch Versuchsfehler bedingt ist oder ob eine genauere theoretische Analyse zu einem etwas abweichenden Wert führen wird, bleibe vorläufig dahingestellt. Für starre dreiatomige Moleküle wäre $K = 1,75$ zu fordern.

Ähnlich wie die Rotationsenergie ist die Schwingungsenergie Moleküle zu berücksichtigen; dieselbe wird indessen von der Translationsenergie nicht völlig unabhängig sein. Eine elementare Betrachtung führt zu folgender Vorstellung: Ein zweiatomiges schwingungsfähiges Molekül empfangen im Augenblick, wo seine Hauptsache (die Verbindungslinie der Atomzentren) dem Wärmegefälle parallel liegt, einen besonders heftigen zentralen Stoß in Richtung des Wärmegefälles; derselbe bewirkt, daß Translationsenergie und Schwingungsenergie gleichzeitig abnorm hoch werden, in diesem Falle sind daher Translations- und Schwingungsenergie nicht voneinander unabhängig. Liegt dagegen das Molekül senkrecht zum Wärmegefälle, so beeinträchtigt ein besonders heftiger Stoß in Richtung des Wärmegefälles die Schwingungsenergie nicht. Entsprechend den drei Koordinatenachsen sind nun im ganzen drei Hauptlagen möglich: eine parallel, zwei senkrecht zum Wärmegefälle. Im ersteren Falle ist die Schwingungsenergie und die Translationsenergie gekoppelt ($K = 2,5$), in den beiden anderen Fällen ist sie, ebenso wie die Rotationsenergie, unabhängig von ihr; k nimmt daher für die Schwingungsenergie (K_s) im Mittel den Wert $\frac{2,5+1+1}{3} = 1,5$ an.

Diese Betrachtung und der Wert $K_s = 1,5$ bleibt auch für höheratomige Moleküle zutreffend, falls die Schwingungen sämtlich auf den Schwerpunkt des Moleküls gerichtet sind. Möglicherweise wird diese Bedingung bei einigen hochatomigen, kompakten Molekülen annähernd erfüllt sein; doch werden bei kompliziert gebauten, namentlich bei langgestreckten Molekülen erhebliche Abweichungen zu erwarten sein. Offenbar wird in derartigen Fällen nur ein kleiner Teil der Schwingungen auf den Schwerpunkt gerichtet sein, hier muß daher die Schwingungsenergie eines einzelnen Moleküls von seiner Translationsenergie nahezu unabhängig sein, d. h. K_s muß dem Werte 1 zustreben. Eine exakte Berechnung von K_s dürfte daher nur möglich sein, wenn der Bau des betreffenden Moleküls, die Lage der einzelnen Schwingungen sowie ihr Anteil an der Gesamtenergie genau bekannt sind.

Das voranstehende Schema zur Berechnung von K_r und K_s beruht, ebenso wie die von $K_t = 2,5$ auf

das in dem Experimente, wo es wie gewöhnlich ein wenig höher (s. Tabelle 3). Sind diese Abweichungen durch experimentelle Fehler oder durch eine genauere theoretische Analyse zu einem etwas abweichenden Wert führen wird, bleibe vorläufig dahingestellt. Für starre dreiatomige Moleküle wäre $K = 1,75$ zu fordern.

Analogisch der Rotationsenergie wird die Schwingungsenergie Moleküle zu berücksichtigen; dieselbe wird indessen von der Translationsenergie nicht völlig unabhängig sein. Eine elementare Betrachtung führt zu folgender Vorstellung: Ein zweiatomiges schwingungsfähiges Molekül empfangen im Augenblick, wo seine Hauptsache (die Verbindungslinie der Atomzentren) dem Wärmegefälle parallel liegt, einen besonders heftigen zentralen Stoß in Richtung des Wärmegefälles; derselbe bewirkt, daß Translationsenergie und Schwingungsenergie gleichzeitig abnorm hoch werden, in diesem Falle sind daher Translations- und Schwingungsenergie nicht voneinander unabhängig. Liegt dagegen das Molekül senkrecht zum Wärmegefälle, so beeinträchtigt ein besonders heftiger Stoß in Richtung des Wärmegefälles die Schwingungsenergie nicht. Entsprechend den drei Koordinatenachsen sind nun im ganzen drei Hauptlagen möglich: eine parallel, zwei senkrecht zum Wärmegefälle. Im ersteren Falle ist die Schwingungsenergie und die Translationsenergie gekoppelt ($K = 2,5$), in den beiden anderen Fällen ist sie, ebenso wie die Rotationsenergie, unabhängig von ihr; k nimmt daher für die Schwingungsenergie (K_s) im Mittel den Wert $\frac{2,5+1+1}{3} = 1,5$ an.

Diese Beobachtung und der Wert $K_s = 1,5$ bleibt auch für höheratomige Moleküle zutreffend, falls die Schwingungen sämtlich auf den Schwerpunkt des Moleküls gerichtet sind. Möglicherweise wird diese Bedingung bei einigen hochatomigen, kompakten Molekülen annähernd erfüllt sein; doch werden bei kompliziert gebauten, namentlich bei langgestreckten Molekülen erhebliche Abweichungen zu erwarten sein. Offenbar wird in derartigen Fällen nur ein kleiner Teil der Schwingungen auf den Schwerpunkt gerichtet sein, hier muß daher die Schwingungsenergie eines einzelnen Moleküls von seiner Translationsenergie nahezu unabhängig sein, d. h. K_s muß dem Werte 1 zustreben. Eine exakte Berechnung von K_s dürfte daher nur möglich sein, wenn der Bau des betreffenden Moleküls, die Lage der einzelnen Schwingungen sowie ihr Anteil an der Gesamtenergie genau bekannt sind.

der Annahme, daß die gewöhnlichen mechanischen Stoßgesetze bei der Wechselwirkung der Gasmoleküle gelten. Sobald diese Gesetze indessen ihre Gültigkeit verlieren, müssen Abweichungen von den berechneten Werten für K auftreten. Von vornherein sind derartige Abweichungen am ehesten bei der Schwingungsenergie zu erwarten da Eigenschaften sich auch sonst (z. B. gegenüber der Temperatur usw.) am meisten von den von der klassischen Theorie verlangen entfernen. In zweiter Linie wären bei der Rotationsenergie, zuletzt bei der Translationsenergie Abwei vorauszusehen. Ob und wie weit derartige Abweichungen tatsächlich eintreten wird im Abschnitt 6 näher beschrieben werden.

3. Das im folgenden benutzte experimentelle Material beruht, soweit es nicht bereits veröffentlicht ist, auf Versuchen vom Verfasser (Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen), von Herrn cand. Hans Vogel (Innere Reibung bei tiefen Temperaturen) und Herrn cand. E. Moser (Wärmeleitung bei höheren Temperaturen); die von den letztgenannten Herren angestellten Messungen werden in nächster Zeit a. a. O. ausführlich mitgeteilt werden.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen erfolgte mittels eines Apparates, der dem bereits früher beschriebenen nachgebildet war. Anstatt eines massiven Kupferblocks, dessen Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen zu gering ist, wurde ein mit Blei ausgegossener Kupferzylinder benutzt. Ferner wurde, um bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs keinen zu geringen Widerstand zu erhalten, ein dünner Platindraht (0,02 mm anstatt 0,03 mm) verwandt. Nachträglich stellte sich leider heraus, daß der neue Platindraht offenbar rechts unrein war, so daß er bei tiefen Temperaturen noch einen verhältnismäßig hohen Widerstand behielt und eine Umrechnung auf reines Platin⁴ nicht ohne weiteres angängig erschien. Es war daher eine besondere Temperatureichung des Drahtes durch einen direkten Vergleich mit einem genau untersuchten Pt-Thermometer erforderlich; bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs erfolgte die Eichung durch Siedenlassen der Wasserstoffs unter verschiedenen Drucken und durch Berechnung der Temperaturen aus der Dampfdruckkurve des Wasserstoffs (Travers). Es ergab sich, daß die Umrechnung des benutzen Drahtes (x) auf die Normalsorte (n) mit Hilfe einer

Beziehung $K_x = K_n \cdot \frac{t_n}{t_x}$ mit hinreichender Genauigkeit ausreicht.

Представленная схема основана только на вычислении K_r и K_s , равно как и $K_t = 2, 5$, при допущении, что обычные законы классической механики для столкновений применимы к взаимодействию молекул газа. Тем не менее, как только эти законы теряют свою достоверность, нужно ожидать отклонений от вычисленных значений для K . В первую очередь данные отклонения скорее всего наблюдаются в колебательной энергии, где свойства также (например, по отношению к температуре и т.п.) наиболее сильно отклоняются от классической механики. На втором месте идет вращательная энергия, в последнюю очередь отклонения можно ожидать в поступательной энергии. Встречаются ли и в каком масштабе данные отклонения на самом деле будет описано в разделе 6.

3. Экспериментальные данные, используемые в дальнейшем, основаны на, до текущего момента еще не опубликованных, экспериментах автора (теплопроводность при низких температурах), канд. Ганса Фогеля (вязкость при низких температурах) и канд. господина Мозера (теплопроводность при высоких температурах); измерения проведенные вышеупомянутыми господами будут в скорейшем времени представлены в обозначенном источнике.

Измерение теплопроводности при низких температурах производится при помощи аппарата, построенного на базе уже описанного ранее в литературе. Вместо массивного медного блока, чья теплоемкость при низких температурах слишком мала, использовался залитый свинцом медный цилиндр. Более того, чтобы избежать слишком низко, была использована более тонкая платиновая проволока (0,02 мм вместо 0,03 мм). В дополнение, позже выяснилось, что новая платиновая проволока была по-видимому значительно загрязнена, поскольку она сохраняла сравнительно большое сопротивление при низких температурах и перевод в чистую платину⁷ без дополнительных поправок не представлялась возможной. Поэтому потребовалась специальная температурная калибровка проволоки путем прямого сравнения с точным эталонным платиновым термометром; при температуре жидкого водорода, калибровка была проведена через кипение водорода при разных давлениях и через вычисление температуры из кривой давления пара водорода (по Траверсу).

⁴W. Nernst, Ann. d. Phys. 36, 404, 1911

Formel von der Gestalt:

$$\left(\frac{w}{w_0}\right)_n = \frac{\left(\frac{w}{w_0}\right)_x - \alpha - \beta T}{1 - \alpha - \beta T}$$

möglich war; im vorliegenden Falle betrug

$$\alpha = 0,0365$$

$$\beta = 0,00003$$

Aus dieser Formel ergibt sich durch Differentiation der Zusammenhang des Temperaturkoeffizienten des benutzten Drahtes $\left(\frac{1}{w_0} \frac{dw}{dT}\right)_x$ mit dem der Normal-sorten; es berechneten sich auf diese Weise für den Temperaturkoeffizienten die in der Reihe I der folgenden Tabelle angegebenen Werte. Ferner konnte $\left(\frac{1}{w_0} \frac{dw}{dT}\right)$ einigen nahe beieinanderliegenden Temperatureichungen direkt entnommen werden (Reihe II). Tatsächlich benutzt wurden die Mittelwerte aus I und II (Reihe III).

Temperaturkoeffizient des Platindrahtes $\times 10^3$

T	I	II	III
21,0°	0,94	0,90	0,92
85°	4,13	4,15	4,14
195°	3,88	—	3,88
273°	3,76	3,74	3,75

Wären die Werte bei höheren Temperaturen Verhältnismäßig genau sein dürften, ist der Wert bei 21° mit einer schätzungsweise einige Prozente betragenden Unsicherheit behaftet, die in erster Linie wohl von der starken Veränderlichkeit (10 Proz. pro Grad) von $\frac{dw}{dT}$ in diesem Gebiet herrührt.

Die Messungen wurden, wie früher, auf Luft bei 273° bezogen ($k = 0,0000566$). Um von etwaigen Änderungen des Apparates unabhängig zu sein, wurde häufig, durchschnittlich nach drei bis vier Messungen, ein Eichversuch mit Luft bei 0° eingeschaltet. Der Relativwert für Luft bei 0° schwankte nur wenig; zwei aufeinanderfolgende Eichungen wiesen nie eine größere Differenz als 0,2 Proz. auf, in der Regel war diese Differenz noch erheblich kleiner.

Die Grenze des Gasdrucks, oberhalb der die Wärmeleitfähigkeit praktisch konstant war, lag bei dem neuen Apparat wegen der geringen Dicke des Drahtes zwei- bis dreimal höher als bei dem früher benutzten (bei 273°: bei Wasserstoff 1 Atm., bei Luft 0.3 Atm.). In zweifelhaften Fällen z. B. wenn der Dampfdruck der zu messenden Substanz bereits verhältnismäßig

Выяснилось, что приведение использованного типа проволоки (х) к стандартной (н) оказалось возможным при помощи формулы вида:

$$\left(\frac{w}{w_0}\right)_n = \frac{\left(\frac{w}{w_0}\right)_x - \alpha - \beta T}{1 - \alpha - \beta T}$$

где в данном случае:

$$\alpha = 0,0365$$

$$\beta = 0,00003$$

Из данной формулы при помощи дифференцирования получается температурный коэффициент для проволоки стандартного вида $\left(\frac{1}{w_0} \frac{dw}{dT}\right)_x$, температурные коэффициенты рассчитанные этим будем представлены в столбце I таблицы далее. В дальнейшем $\left(\frac{1}{w_0} \frac{dw}{dT}\right)_x$ может быть рассчитана при помощи нескольких близлежащих калибровок температуры (Столбец I). Здесь было использовано среднее значение I и II (Столбец III). В то время

Температурные коэффициенты для платиновой проволоки $\times 10^3$

T	I	II	III
21,0°	0,94	0,90	0,92
85°	4,13	4,15	4,14
195°	3,88	—	3,88
273°	3,76	3,74	3,75

как значения при высоких значениях должны быть относительно точными, значения при 21° связаны с погрешностью оценочно в несколько процентов, вероятно связанной с сильным изменением (10 процентов на градусы) $\frac{dw}{dT}$, происходящим в этой области.

Измерения сделаны, как и раньше, для воздуха при 273° ($k = 0,0000566$). Чтобы результаты были независимы от любых возможных изменений в аппаратуре были проведены калибровочные тесты с воздухом при 0° с усреднением по 3-4 измерениям. Относительное значение для воздуха при 0° колебалось незначительно, два последующих измерения никогда не приводили к отклонению более 0,2 процентов, и, как правило, эта разница была значительно меньше.

Предельное давление газа, при котором значение теплопроводности было практически постоянно, и для нового аппарата,

gering war (Methan bei 91°), wurde durch besondere Versuche bei verschiedenen Drucken geprüft, ob die Wärmeleitfähigkeit tatsächlich vom Gasdruck unabhängig war.

Jede Messungsreihe bei einer bestimmten Temperatur bestand in der Regel aus fünf bis acht Einzelversuchen. Die Erwärmung betrug 0,5 bis 3°. Die Abweichungen der Einzelversuche untereinander waren stets kleiner als 0,5 Proz.

Die Strahlungskorrektur bei 273° wurde durch einen Versuch im Vakuum zu 0,2% (bezogen auf die Wärmeleitung der Luft bei 273°) ermittelt. Die Herstellungsart der verschiedenen Gase war so gewählt, daß man von vornherein ein möglichst reines Gas erhielt. Sämtliche leicht kondensierbaren Gase wurden von etwa beigemengten permanenten Gasen (Luft usw.) durch wiederholtes Ausfrieren mit flüssiger Luft und Abpumpen des Gasrestes nach Möglichkeit befreit.

4. Die Ergebnisse der vom Verfasser angestellten Wärmeleitfähigkeitsmessungen sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten.

в связи с небольшой толщиной проволоки, было в два или три раза выше по сравнению с ранее используемыми (при 273° 1 атм для водорода, 0,3 атм для воздуха). В спорных случаях, например, когда давление насыщенного пара измеряемого вещества уже относительно мало (91° для метана), при помощи специальных экспериментов при разных давлениях оценивалось является ли на самом деле теплопроводность независима от давления газа.

Каждая серия измерений при конкретной температуре, как правило, состояла из 5 до 8 отдельных испытаний. Нагрев составлял от 0,5 до 3°. Отклонения отдельных испытаний друг от друга были всегда меньше 0,5 процента.

Поправка на излучение при 273° была определена при помощи эксперимента в вакууме и составила 0,2% (относительно теплопроводности воздуха при 273°). Метод получения для разных газов был выбран таким образом, чтобы на выходе получался как можно более чистый газ. Все легко конденсирующиеся газы были по возможности очищены от примешанных перманентных газов (таких как воздух), при помощи повторяющейся заморозки с жидким воздухом и вытягивания оставшегося газа.

4. Результаты измерений теплопроводности, проведенных автором, представлены в Таблицах 1 и 2.

Табелле I.
 Wärmeleitfähigkeit bei 273.1°, bezogen auf Luft
 ($[k = 566 \cdot 10^{-7}]$)

Gas	Art der Herstellung	$k \cdot 10^4$	cal
He	Aus Monazitstand; durch eine Spirale in flüssigem Wasserstoff geleitet	3365	
H ₂	Elektrolytisch; O ₂ mit Pt-Asbest verbrannt	3980	
CO	Aus Natriumformiat und I konz. Schwefelsäure II konz. Schwefelsäure	542,5 542,5 {542,5}	
NO	An Quecksilber aus Nitroylschwefelsäure (konz. Schwefelsäure und Natriumnitrit) entwickelt (Verfahren v. Emich)	554,5	
Cl ₂	Aus der Bombe	330,0	
CO ₂	Aus der Bombe	335,6	
N ₂ O	Aus Hydroxylaminsäure und Natriumnitrit	351,5	
H ₂ S	Aus Eisensulfid und Salzsäure Aus Kalziumsulfid, Magnesiumchlorid und Wasser	304,0	304,5
CS ₂	Aus der Bombe	530,0	
C ₂ H ₂	Käufll. Präparat (Kahlbaum) Aus der Bombe	406,0	407,0
C ₂ H ₄	Aus der Bombe	414,5	
C ₂ H ₆	Aus Zinkathyl (Kahlbaum)	407,0	426,0

Daß der neu ermittelte Wert für CO₂ um etwa 1 Proz. größer ist, als der in der früheren Mitteilung angegebene, dürfte darin begründet sein, daß bei den früheren Messungen mit einer etwa zu großen Strahlungskorrektur gerechnet wurde⁵). Vermutlich ist aus dem gleichen Grunde die damals für das Argon gefundene Zahl etwas (von $388 \cdot 10^{-7}$ auf $390 \cdot 10^{-7}$) zu erhöhen.

Eine Anzahl der in Tabelle 1 angeführten Gase wurde bereits früher, größtenteils von Winkelmann⁶), gemessen; die Übereinstimmung mit den Zahlen Winkelmanns ist in der Regel schlecht, was wohl in erster Linie durch die Unvollkommenheit der damaligen Methode zu erklären ist (für Luft wurde gleichfalls bei den älteren Messungen ein falscher Wert gefunden). Verhältnismäßig gut ist die Übereinstimmung mit einigen von Stefan und J.

⁵Vermutlich war bei der damaligen Bestimmung dieser Korrektur das Vakuum nicht ausreichend.

⁶Pogg. Ann., **156,497, 1875.**

Таблица 1.
 Теплопроводность при 273.1°, в сравнении с
 воздухом ($[k = 566 \cdot 10^{-7}]$)

Газ	Способ получения	$k \cdot 10^4$	кал
He	Из монацитового песка; через спираль в жидком водороде	3365	
H ₂	Электролитически; O ₂ сгорел с Pt-асбестом	3980	
CO	Из натриевого формата и I — конц. серная кислота II — конц. серная кислота	542,5 542,5	
NO	На ртути из нитрозилсерной кислоты (конц. серная кислота и натриевый нитрит) (метод Эмиха)	554,5	
Cl ₂	Из бомбы	330,0	
CO ₂	Из бомбы	335,6	
N ₂ O	Из гидросиламиновой кислоты и натриевого нитрита	351,5	
H ₂ S	Из сульфида железа и соляной кислоты Из сульфида кальция, хлорида магния и воды	304,0	304,5
CS ₂	Из бомбы	530,0	
C ₂ H ₂	Коммерческий препарат (Кальбаум) Из бомбы	406,0	407,0
C ₂ H ₄	Из бомбы	414,5	
C ₂ H ₆	Из этилцинка (Кальбаум)	407,0	426,0

Здесь заново определенное значение для CO₂ выше примерно на 1 процент, чем представленное в предыдущих опытах, причиной этому должно быть то, что при прошлых измерениях в вычислениях использовалась слишком большая поправка на излучение.⁸ Вероятно по этой же причине найденное в то же время значение для аргона (от $388 \cdot 10^{-7}$ до $390 \cdot 10^{-7}$) немного завышено.

Некоторые показатели для газов из таблицы 1 уже были измерены ранее, в основном Винкельманом⁹; соответствие с значениями в таблице 1 как правило плохое, что в первую очередь хорошо объясняется несовершенством использованных в то время методов (для воздуха погрешность также найдена и в более ранних измерениях). Достаточно хорошее согласие достигается с измерениями Стефана и Дж. Планка¹⁰. Теплопроводности CO

⁸Вероятно, для определения значения этой коррекции вакуум в то время был недостаточен.

Plank⁷⁾ gemessenen Werten. Das Wärmeleitvermögen von CO und C_2H_4 wurde kürzlich von W. Krey⁸⁾ bestimmt; die gefundenen Werte sind etwas (3 und $1\frac{1}{2}$ Proz. kleiner als die der Tabelle 1; ein Kontrollwert für Luft wurde bei dieser Untersuchung nicht bestimmt, so daß eine Entscheidung, ob und wie weit die Zahlen Krey's richtig sind, nicht ohne weiteres möglich ist.

Tabelle 2.
Wärmeleitfähigkeit bei tiefer Temperatur

Gas	$k \cdot 10^4$	T	$k \cdot 10^4$	T
He	1484		325	
H ₂ (I)	1324			
H ₂ (II)	---		325	
CO	---	198	---	
NO	271,0	201	382,0	215,5
N ₂ O	441,0	237		
CH ₄	494,0	197,5	224,8	
C ₂ H ₄	343,2	239,5	272,7	202,0
C ₂ H ₆	343,3	239,5	272,7	202,7

Die Werte für einige bei tiefen Temperaturen bereits untersuchte Gase (H_2 und He) wurden befriedigend exakt reproduziert. Die Sicherheit der Angaben von Tabelle 2 ist im allgemeinen nicht geringer als die von Tabelle 1; nur die Werte bei 21° sind wegen der Unsicherheit des Temperaturkoeffizienten des Platindrahtes etwas weniger genau; der hier mögliche Fehler ist aber höchstwahrscheinlich kleiner als 5 Proz.

5. Eine Zusammenstellung sämtlicher Werte von k , η und c_v bei 273° , sowie die für K sich ergebenden Werte sind in Tabelle 3 enthalten.

Die Werte für η wurden größtenteils von H. Vogel neu, zum Teil zum ersten Male bestimmt; mit Ausnahme des Wertes für H_2S , der von Graham herrührt, beruhen sämtliche Daten von η auf neueren Messungen. Wegen der eingehenden Diskussion der Ergebnisse für η sei auf die Veröffentlichung von Vogel hingewiesen. Es sei hier nur bemerkt, daß der von K. Schmitt⁹⁾ für Luft bei 273° angegebene und von Verfasser früher benutzte Wert vermutlich etwas (ca. um 0,7 Proz.) zu hoch ist. Den (Relativ-) Messungen Vogels wurde $\eta = 1724 \cdot 10^{-7}$ als wahrscheinlichster Wert zugrunde gelegt. Die Genauigkeit der Daten für η ist schätzungsweise ebenso groß, wie die der Daten für k , d.h. der relative Fehler ist von der

und C_2H_4 praktisch entspricht V.Крейсу¹¹, найденное значение немного (3 и 1,5 процента), меньше чем в таблице 1; контрольное значение для воздуха в данном исследовании определено не было, поэтому решение являются ли значения Крейса корректными невозможно принять без дополнительной информации.

Таблица 2.
Теплопроводность при низких температурах

Газ	$k \cdot 10^4$	T	$k \cdot 10^4$	T
He	1484		325	
H ₂ (I)	1324			
H ₂ (II)	---	---	325	
CO	---	198	---	
NO	271,0	201	382,0	215,5
N ₂ O	441,0	237		
CH ₄	494,0	197,5	224,8	
C ₂ H ₄	343,2	239,5	272,7	202,0
C ₂ H ₆	343,3	239,5	272,7	202,7

Значения для некоторых газов уже изученных при низких температурах (H_2 и He) были удовлетворительно точно воспроизведены. Надежность результатов из Таблицы 1 в целом не меньше чем из Таблицы 2; только для значений при 21° в связи с неопределенностью температурного коэффициента платиновой проволоки несколько менее точная; здесь возможная ошибка вероятнее всего менее 5 процентов.

5. Сводка всевозможных значений k , η и c_v при 273° , а также рассчитанные значения для K в Таблице 3.

Значения для η были в значительной мере обновлены X. Фогелем, часть из них определена в первый раз; за исключением значения для H_2S , которое происходит от Грэхема, все данные для η основаны на свежих измерениях. Для детального обсуждения результатов для η следует обратиться к публикации Фогеля. Как стоит здесь отметить, значение указанное К. Шмиттом¹² для воздуха при 273° и ранее использованное авторов по всем видимости немного (на около 0,7 процентов) завышено. Измерения Фогеля (относительные) были основаны на $\eta = 1724 \cdot 10^{-7}$ как на наиболее вероятном значении. Точность данных для η примерно настолько большая как и для данных по k , т.е. относительная ошибка имеет порядок промил-

⁷Landolt-Börnstein.

⁸Dissertation Halle 1912.

⁹Ann. d. Phys. **30,393, 1909**

11

12

Größenordnung einiger Promille, der absolute Fehler, der von der Sicherheit des Bezugswertes abhängt, ist auf etwa 0,5 Proz. einzuschätzen.

ле, абсолютная ошибка, зависящая от надежности эталонных значений, составляет примерно 0,5 процентов.

Табеле 3.
 $K = \frac{k}{\eta c_v}$ bei 273°.

Gas	$k \cdot 10^4$	$\eta \cdot 10^7$	c_v	K_{beob}	$K_{\text{cor.}}$
He ₄	1484	186,6	2,19	-	-
Ar	390	2102	0,0745	2,49	-
H ₂	1324	81,6	2,10	-	-
H ₂ I	576	160	1,93	-	-
H ₂ II	570	1922	1,97	-	-
NO	570	1922	1,95	-	-
CO	180,0	201,7	1,803	1,84	-
Cl ₂	195,0	118,3	1,601	(1,677 1,726)	-
SO ₂	195,5	113,9	1,501	(1,57 für $K_e = 0$)	-
CO ₂	337,0	158,1	1,628	-	-
NO	351,5	136,3	1,640	1,645 - 1,715	-
N ₂ O	351,5	136,1	1,540	1,37 - 1,745	-
H ₂ O	(429)	1006	1,29	(1,170 $K_e = 0$)	-
H ₂ O ₂	440	1020	1,38	-	-
NH ₃	513,3	980	1,429	1,53 für $K_e = 0$	-
CH ₄	513,3	1001	1,37	1,69 - 1,73	-
C ₂ H ₄	410	1070	1,53	1,51	-
C ₂ H ₆	428	1033	1,51	-	-

Таблица 3.
 $K = \frac{k}{\eta c_v}$ bei 273°.

Gas	$k \cdot 10^4$	$\eta \cdot 10^7$	c_v	$K_{\text{beob.}}$	$K_{\text{cor.}}$
He ₄	1484	186,6	2,19	-	-
Ar	390	2102	0,0745	2,49	-
H ₂	1324	81,6	2,10	-	-
H ₂ I	576	160	1,93	-	-
H ₂ II	570	1922	1,97	-	-
NO	570	1922	1,95	-	-
CO	180,0	201,7	1,803	1,84	-
Cl ₂	195,0	118,3	1,601	(1,677 1,726)	-
SO ₂	195,5	113,9	1,501	(1,57 для $K_e = 0$)	-
CO ₂	337,0	158,1	1,628	-	-
NO	351,5	136,3	1,640	1,645 - 1,715	-
N ₂ O	351,5	136,1	1,540	1,37 - 1,745	-
H ₂ O	(429)	1006	1,29	(1,170 для $K_e = 0$)	-
H ₂ O ¹³	440	1020	1,38	-	-
NH ₃	513,3	980	1,429	1,53 для $K_e = 0$	-
CH ₄	513,3	1001	1,37	1,69 - 1,73	-
C ₂ H ₄	410	1070	1,53	1,51	-
C ₂ H ₆	428	1033	1,51	-	-

Erheblich ungenauer als k und η sind die meisten Angaben für c_v ¹⁰). Bei den Gasen N_2 , O_2 , CO , NO wurde vorläufig der gastheoretische Wert eingesetzt, obgleich eine Anzahl sowohl älterer, als auch neuerer Untersuchungen zu etwas (ca. $\frac{1}{2}$ Proz.) kleineren Werten geführt hat¹¹). Für H_2 wurde $C_v = 4,80$ benutzt¹²). Die unsichersten Werte für c_v wurden durch eine Klammer gekennzeichnet.

Die Berechnung von K erfolgte nach dem im Abschnitt 2 angedeuteten Schema. Bei drei- und mehratomigen Gasen wurden die Grenzwerte von K für $K_s = 1$ und $K_s = 1,5$ (vereinzelt auch für $K_s = 0$) angegeben.

Bei einer Reihe von Gasen (Ar , H_2 , N_2 , O_2 , NO , Cl_2 , N_2O , CS_2 , C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6) liegt der beobachtete Wert von K in befriedigender Nähe des

Значительно менее точными по сравнению с k и η является большинство значений c_v ¹⁴. Для газов N_2 , O_2 , CO , NO предварительно было использовано теоретическое значение, даже хотя несколько как старых, так и новых исследований привели к немного заниженным (около $\frac{1}{2}$ процентов) значениям¹⁵. Для H_2 было использовано $C_v = 4,80$ ¹⁶. Наиболее сомнительные значения для c_v были отмечены скобками.

Вычисления для K следовали намеченной в разделе 2 схеме. Для трех- и многоатомных газов приведены предельные значения при $K_s = 1$ и $K_s = 1,5$ (в отдельных случаях при $K_s = 0$).

Для серии газов (Ar , H_2 , N_2 , O_2 , NO , Cl_2 , N_2O , CS_2 , C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6) наблюдаемое значение K находилось в удовлетворительной

¹⁰Zum Beispiel führt die direkte Messung der Schallgeschwindigkeit in Luft, die mit größter Präzision ausführbar ist, zu einem merklich kleineren Wert als 4,96. Falls übrigens c_v bei 90° etwa 5 Proz. bei 273° nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich.

¹¹A. Eucken, Berl. Sitzber. **1912**, **145**.

¹²Zeitschr. f. phys. Chem. **72**, **695**, **1910**.

¹⁴Например, прямое измерения скорости звука в воздухе, которое может быть выполнено с наиболее высокой точностью, приводит к значительно более меньшему значению, чем 4,96. По видимому c_v при 90° составляет около 5% при 273°, что не просто возможно, и и но даже более вероятно.

¹⁵

¹⁶

berechneten, bzw. des berechneten Intervalls (Abweichung ≤ 2 Proz.).

In einigen Fällen treten größere Abweichungen auf (He, CO, CO_2, SO_2). Da hier die berechneten Werte stets größer als die beobachteten sind, gewinnt es den Anschein, als ob irgendeine Hemmung des Wärmeaustauschs aufträte. Zunächst wird man, wie erwähnt, vermuten, der Austausch allein der Schwingungsenergie werde unvollkommen sein; die Abweichungen bei CO_2 und SO_2 ließen sich in der Tat durch eine derartige Annahme erklären, dan man für $K_s = 0$ zu einer bereits unterhalb des beobachteten Wertes liegenden Zahl für K gelangt. Beim Kohlenoxyd ist eine derartige Erklärung nicht möglich, insbesondere aber zeigen die Gase H_2S, H_2O und NH_3 eine derartige Abweichung, daß auch die Annahme $K_s = 0$ zu keiner Übereinstimmung führt. Man wird daher zu dem Schluß geleitet, daß hier auch $K_v < 1$, vielleicht sogar $K_t < 2,5$ ist, d.h. daß in einigen Fällen bereits in der Nähe der gewöhnlichen Temperatur der Austausch der Rotations- oder der Translationenergie behindert ist.

Zur Prüfung des Verhaltens hochatomiger Gase mußte eine höhere Temperatur (373°) gewählt werden, da die spezifischen Wärmen dieser Substanz im Gaszustand bei 273° nicht hinreichend sicher bekannt sind. Die in der Tabelle 4

Tabelle 4

	$k \cdot 10^7$	$\eta \cdot 10^7$	c_v	K	K_s
Benzol	414,4	932,2	0,2985	1,491	1,391
Isopentan	532,7	885,1	0,2437	1,412	1,332
Athyläther	527,8	967,1	0,427	1,274	1,164
Chloroform	233,3	1397	0,131	1,362	1,123
Athylacetat	386,2	954,6	0,339	1,192	1,053
Azeton	398,5	942,6	0,337	1,255	1,037
Alkohol	498,0	1090	0,355	1,285	1,019

enthaltenen Wärmeleitfähigkeiten rühren von E. Moser, die spezifischen Wärmen größtenteils von E. Wiedermann¹³.) her. Wie die Überlegungen in Abschnitt 2 es erwarten lassen, liegt K_s zwischen 1 und 1,5 und zwar gewinnt es den Anschein, als ob K_s in der Tat um so größer sei, je kompakter der Bau des Moleküls ist. Ein Fall, bei dem $K_s < 1$ ist, tritt nicht auf. Daß aber dennoch der Austausch der Schwingungsenergie auch bei 373° noch nicht immer vollständig ist, geht daraus hervor, daß K ,

nahezu k dem berechneten, oder, entsprechend, k dem berechneten Intervall (abweichung ≤ 2 prozent).

In einigen Fällen traten größere Abweichungen auf (He, CO, CO_2, SO_2). Hier die berechneten Werte stets größer als die beobachteten, was den Eindruck erweckt, als ob irgendeine Hemmung des Wärmeaustauschs aufträte. Zunächst wird man, wie erwähnt, vermuten, der Austausch allein der Schwingungsenergie werde unvollkommen sein; die Abweichungen bei CO_2 und SO_2 ließen sich in der Tat durch eine derartige Annahme erklären, wenn man für $K_s = 0$ zu einer bereits unterhalb des beobachteten Wertes liegenden Zahl für K gelangt. Beim Kohlenoxyd ist eine derartige Erklärung nicht möglich, insbesondere aber zeigen die Gase H_2S, H_2O und NH_3 eine derartige Abweichung, daß auch die Annahme $K_s = 0$ zu keiner Übereinstimmung führt. Man wird daher zu dem Schluß geleitet, daß hier auch $K_v < 1$, vielleicht sogar $K_t < 2,5$ ist, d.h. daß in einigen Fällen bereits in der Nähe der gewöhnlichen Temperatur der Austausch der Rotations- oder der Translationenergie behindert ist.

Zur Prüfung des Verhaltens hochatomiger Gase wurden höhere Temperaturen (373°) gewählt, da die spezifischen Wärmen dieser Substanzen im Gaszustand bei 273° nicht hinreichend sicher bekannt sind. Die in der Tabelle 4

Таблица 4.

	$k \cdot 10^7$	$\eta \cdot 10^7$	c_v	K	K_s
Бензол	414,4	932,2	0,2985	1,491	1,391
Изопентан	532,7	885,1	0,2437	1,412	1,332
Этиловый эфир	527,8	967,1	0,427	1,274	1,164
Хлороформ	233,3	1397	0,131	1,362	1,123
Этилацетат	386,2	954,6	0,339	1,192	1,053
Ацетон	398,5	942,6	0,337	1,255	1,037
Спирт	498,0	1090	0,355	1,285	1,019

представлены теплопроводности от Е. Мозера и удельные теплоемкости в основном от Е. Видермана. Как подсказывают рассуждения в разделе 2, K_s лежит между 1 и 1,5 и по-видимому это приводит к выводу, что в действительности чем больше K_s , тем компактнее структура молекулы. Случаи когда $K_s < 1$ не встречаются. Тем не менее утверждение о том что колебательный энергообмен не всегда завершен даже при 373° становится очевидным от того, что K иногда показывает сильную зависимость от температуры. Среди доступных для

¹³Wied. Ann. 2, 195, 1877

zuweilen eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt. Von den zur Berechnung geeigneten Beispielen sei hier der Äthyläther angeführt (Tab. 5). Eine Analyse des Verhaltens von K_s wird in derartigen Fällen durch das Zusammenwirken zweier unbekannter Faktoren (genaue Gestalt des Moleküls und Unvollständigkeit des Wärme-

Таблица 5.
Äthyläther.

Temperatur (Celsius)	$k \cdot 10^7$	$\eta \cdot 10^7$	c_v	K	K_s
0°	310,1	686,5	0,354 ¹⁾	1,237	1,09
46°	390,1	816,0	0,392	1,247	1,116
100°	527,8	967,1	0,427	1,274	1,164
184,0°	759,8	1166	0,479	1,301	1,281
215,5°	840,0	1234	0,497	1,368	1,291

austauschs) offenbar sehr erschwert, wenn nicht sogar völlig in Frage gestellt. Vielleicht gelingt es, durch Ermittlung von k, η und c_v bei recht hohen Temperaturen zu einem von der Temperatur unabhängigen Grenzwert für K_s zu gelangen, der dann einem vollständigen Wärmeaustausch entsprechen würde. Beim Äther scheinen bereits Anzeichen für das Vorhandensein eines derartigen Grenzwertes vorzuliegen, wobei allerdings zu beachten ist, daß relativ kleine Fehler der zugrunde liegenden Beobachtungsdaten das richtige Ergebnis für K_s beträchtlich entstellen können; relativ unsicher sind hier insbesondere die Werte für c_v ¹⁴). Bei Chloroform gelangt man unter Benutzung der von E. Wiedemann gemessenen Werte für c_v (ohne Berücksichtigung des vermutlich zu tief liegenden Wertes von Thibaut) zu einem zwischen 273 und 457° annähernd konstanten Wert für K .

¹⁴Bei den c_v -Werten in Tabelle 5 wurden sämtliche bisherigen Beobachtungen (vgl. Landolt-Börnstein, 4. Aufl.) unter Annahme eines geradlinigen Temperaturlaufs benutzt; die Benutzung allein der Ergebnisse Wiedemanns würde K weniger von der Temperatur abhängig erscheinen lassen.

вычисления примеров, здесь приведен этиловый эфир (Таблица 5). Анализ поведения K_s в подобных случаях осложненный взаимодействием двух неизвестных факторов (точной формы молекулы и неполного энергообмена) очевидно является весь-

Таблица 5.
Этиловый эфир.

Температура (Цельсий)	$k \cdot 10^7$	$\eta \cdot 10^7$	c_v	K	K_s
0°	310,1	686,5	0,354 ¹⁾	1,237	1,09
46°	390,1	816,0	0,392	1,247	1,116
100°	527,8	967,1	0,427	1,274	1,164
184,0°	759,8	1166	0,479	1,301	1,281
215,5°	840,0	1234	0,497	1,368	1,291

ма затруднительным, если вообще представляется возможным. Скорее всего это реализуется через определение k, η и c_v при достаточно высоких температурах вплоть до достижения независимой от температуры предельной величины для K_s , что будет соответствовать полному энергообмену. В случае эфира уже похоже наблюдается существование такой предельной величины, хотя необходимо заметить, что относительно небольшая ошибка в исходных данных наблюдений может привести к значительным искажениям для K_s ; в особенности неопределенными здесь являются значения для c_v ¹⁷. Для хлороформа использование измерений Е. Видермана для c_v (без принятия во внимание вероятно заниженных значений Тибо) приводит к приблизительно постоянному значению для K между 273 и 457°.

¹⁷Для значения c_v в Таблице 5 все предшествующие наблюдения (см. Ландольт-Борштейн, изд. 4) были использованы в допущении линейной температурной зависимости; использование только результатов Видермана сделало бы K кажущимся менее зависимым от температуры.

Tabelle 6.
Experimentelle Daten zu verschiedenen Gasen.

	T	$\frac{kT}{k_0}$	$\frac{\eta T}{\eta_0}$	$\frac{kT\eta_0}{k_0\eta T} - \frac{K_T c_p T}{K_0 c_{p0}}$	$C_{p \text{ beob.}}$	$K_{\text{mod.}}$	$K_{\text{ber.}}$	$C_{v \text{ ber.}}$
He	81,5	0,441	0,468 ¹⁾	0,930	2,98	2,23	2,5	-
	21	0,155	0,481	0,843	[2,98]	2,02	2,5	-
Ar	90,6	0,354	0,352	1,034	[2,98]	2,09	2,01	4,59
H ₂	194,6	0,774	0,793 ²⁾	0,980	4,41	-	-	-
	81,5	0,335	0,437 ²⁾	0,754	3,16	2,35	2,50	2,85
	21,0	0,0813	0,107 ²⁾	0,760	2,98	2,37	2,50	2,82
N ₂	81,6	0,322	0,333	0,965	4,82	1,94	1,923	4,87
O ₂	194,6	0,745	0,475 ³⁾	0,990	4,90 (?)	(1,74)	2,10	4,06
	81,6	0,302	0,337 ³⁾	0,957	4,90	1,76	(1,97)	3,86
CO	194,6	0,730	0,470	0,986	4,62	-	-	-
	81,6	0,302	0,337 ²⁾	0,957	5,70	1,66	1,92	4,94
CO ₂	194,6	0,656	0,745 ²⁾	0,88	[5,96]	[1,59]	-	-
NH ₃	215,5	0,764	0,817 ²⁾	0,935	[5,96]	[1,485]	1,75	(5,80)
CH ₄	194,6	0,702	0,770 ²⁾	0,935	[5,96]	1,725	1,75	(5,88)
	91,5	0,314	0,770 ²⁾	0,835	5,96	-	-	-
C ₂ H ₆	200	0,626	0,780 ²⁾	0,803	-	-	-	-
	200	0,631	0,765 ²⁾	0,825	-	-	-	-

6. Die Temperaturabhängigkeit von k, η, c_v und K bei tiefen Temperaturen wird zusammenfassend in Tabelle 6 wiedergegeben. Die Angaben für k sind teils den Tabellen 1 und 2, teils der früheren Mitteilung entnommen. Die Werte für $\frac{\eta T}{\eta_0}$ rühren größtenteils von Vogel, der Rest von früheren Messungen her¹⁵). Die Übereinstimmung der beiden für N₂ gefundenen Werte (Vogel und Bestelmeyer) ist bemerkenswert; die der Zusammenstellung von K. Schmitt entnommenen Zahlen liegen durchweg etwas höher, als die von Vogel erhaltenen; der Unterschied ist indessen nicht sehr beträchtlich, so daß wohl ohne Bedenken mit dem Mittelwert gerechnet werden kann. Die Beobachtungen von η bei 21° sind ebenso wie die Wärmeleitfähigkeitsmessungen etwas ungenauer als bei höheren Temperaturen, die Unsicherheit rührt in erster Linie von der starken Temperaturveränderlichkeit der Reibung (etwa 5 Proz. pro Grad) in diesem Gebiete her. Indessen liegt kein Grund zu der Annahme vor, daß die Messungen durch einen größeren Fehler (> 5 Proz.) entstellt seien.

Aus der Temperaturabhängigkeit von k und η ergibt sich ohne weiteres die Temperaturabhängigkeit des Produktes Kc_v (5. Reihe). In einer Reihe von Fällen liegen nun für C_v bereits Messungen bei tiefen Temperaturen vor¹⁶), in verschiedenen anderen Fällen (die betreffenden Zahlen sind eingeklammert)

6. Температурная зависимость k, η, c_v и K при низких температурах приведена суммарно в Таблице 6. Значения k частично взяты из Таблиц 1 и 2, частично из более ранней публикации. Значения $\frac{\eta T}{\eta_0}$ в основном получены Фогелем, остальные – из предыдущих измерений¹⁸. Замечательно совпадение двух найденных значений для N₂ (Фогель и Бестельмейер); значения, приведенные К. Шмиттом, в целом несколько выше, чем полученные Фогелем; однако разница незначительна, так что можно без колебаний использовать среднее значение. Наблюдения η при 21° так же, как и измерения теплопроводности, менее точны, чем при более высоких температурах, основная причина неопределенности – сильная температурная изменчивость вязкости (около 5% на градус) в этом диапазоне. Однако нет оснований полагать, что измерения искажены значительной ошибкой (> 5 процентов).

Из температурной зависимости k и η непосредственно следует температурная зависимость произведения Kc_v (5-й ряд таблицы). В ряде случаев для C_v уже имеются измерения при низких температурах¹⁹, в других случаях (соответствующие числа заключены в скобки) с высокой вероятностью можно принять определенное значение C_v , так что K здесь можно указать непосредственно (7-й ряд). Предполагая полный теплообмен, далее можно разложить

¹⁵Literatur diese Zeitschr. **13, 1005. 1912.**

¹⁶Scheel u. Heuse, l. c.; Eucken, l. c.

¹⁸Этот журнал, **13, 1005. 1912.**

¹⁹Шеель и Хойзе, loc. cit.; Ойкен, loc. cit.

konnte mit großer Wahrscheinlichkeit ein bestimmter Wert für C_v angenommen werden, so daß K hier direkt angebar ist (7. Reihe). Unter Annahme eines vollständigen Wärmeaustausches konnte ferner nach dem Schema im Abschnitt 2 das Produkt Kc_v zerlegt werden (8. und 9. Reihe).

Es zeigt sich, daß das Produkt Kc_v bei sinkender Temperatur mit Ausnahme eines Falles stets abnimmt; ob und wie weit diese Abnahme durch eine Abnahme von K (Unvollständigwerden des Wärmeaustauschs) oder von c_v bedingt ist, geht aus der Prüfung der einzelnen Gase hervor.

Helium. Wegen der Gültigkeit des Gasgesetzes bis zu den tiefsten Temperaturen muß C_v seinen Normalwert beibehalten, die direkte Messung (Seheel und Heuse) bei 21° lieferte gleichfalls sehr nahe den Normalwert. Daraus ergibt sich, daß K erheblich unter den Wert 2,5 sinkt. Die Abweichung der Größe K von dem Normalwert ist bereits bei 0° deutlich vorhanden, bei tiefen Temperaturen wird sie so beträchtlich, daß sie durch Verachlässigung scherlich erklärbar ist. Es bleibt daher nichts als die Annahme übrig, daß hier auch der Austausch der translatorischen Energie behindert ist, daß also hier offenbar eine Abweichung der Molekularmechanik von der gewöhnlichen Mechanik auftritt. Das Heliumatom nimmt nun eine gewisse Sonderstellung unter den Gasen auch in bezug auf verschiedene andere Eigenschaften ein (besonders starke Abweichung von der Sutherlandschen Formel, besonders kleiner Radius des metallisch leitenden Kernes [vgl. Tabelle 7, Reihe 6]), deren Zusammenhang mit dem abnormen Wert von K nicht unwahrscheinlich ist¹⁷.

Argon verhält sich normal, die Abweichung des Wertes von K vom Normalwert ist möglicherweise noch durch Versuchsfehler erklärbar; für Gase von sonst ähnlichen Eigenschaften (O_2, N_2 usw.) wird man daher ohne Bedenken $K_f = \text{konst.} = 2,5$ setzen dürfen.

Bei Wasserstoff ist qualitativ eine Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen C_v bzw. K -Werten vorhanden; bei den tiefsten Temperaturen erreicht K nahe dem Wert die bei einatomigen Gasen. Auffallend ist die verhältnismäßig große Abweichung bei $81,5^\circ$, die schwerlich noch

Produkt Kc_v nach der in der Tabelle 2 (8-й и 9-й ряды таблицы).

Оказывается, что произведение Kc_v при понижении температуры, за исключением одного случая, постоянно уменьшается. Вопрос о том, обусловлено ли это уменьшением K (неполнотой теплообмена) или c_v , выясняется при анализе отдельных газов.

Гелий. Поскольку газовый закон справедлив до самых низких температур, C_v должен сохранять свое нормальное значение. Прямое измерение (Шеель и Хойзе) при 21° также дало значение, близкое к нормальному. Отсюда следует, что K значительно ниже значения 2,5. Отклонение величины K от нормального значения заметно уже при 0° , а при низких температурах становится настолько значительным, что его вряд ли можно объяснить погрешностью измерений. Поэтому остается предположить, что здесь также затруднен обмен поступательной энергией, то есть в данном случае явно наблюдается отклонение молекулярной механики от обычной механики. Атом гелия занимает особое положение среди газов и в отношении других свойств (особенно сильное отклонение от формулы Сазерленда, особенно малый радиус металлически проводящего ядра [см. таблицу 7, ряд 6]), связь которых с аномальным значением K представляется вероятной²⁰.

Аргон ведет себя нормально, отклонение значения K от нормального, возможно, объясняется еще экспериментальными ошибками; поэтому для газов с аналогичными свойствами (O_2, N_2 и др.) можно без колебаний принять $K_f = \text{const.} = 2,5$.

Для водорода качественно наблюдается согласие между рассчитанными и измеренными значениями C_v и K ; при самых низких температурах K приближается к значению, характерному для одноатомных газов.

Удивительно относительно большое отклонение при $81,5^\circ$, которое вряд ли можно объяснить экспериментальными ошибками. При 21° отклонение, возможно, еще укладывается в пределы экспериментальных ошибок, однако вероятнее предположить, что здесь, хотя и в меньшей степени, проявляется эффект, аналогичный гелию, т.е.

¹⁷ Zum Beispiel liegt folgende Annahme nahe: Da Helium offenbar eine besonders dicke elastische Hülle besitzt (vgl. Tabelle 7), ist hier die Stoßdauer um so kleiner, würde bedeuten, daß der Energieübergang beim Zusammenstoß zweier Heliumatome kleiner sei als bei anderen Gasen.

²⁰ Например, напрашивается следующее предположение: поскольку у гелия, по-видимому, особенно толстая упругая оболочка (см. таблицу 7), длительность столкновения здесь особенно мала, что означало бы, что передача энергии при столкновении двух атомов гелия меньше, чем у других газов.

durch Versuchsfehler erklärlich ist. Bei 21° liegt die Abweichung zwar vielleicht noch innerhalb der möglichen Versuchsfehler, doch ist es wohl wahrscheinlicher anzunehmen, daß hier, wenn auch in geringerem Helium auftritt, d.h. daß der Wert 2,5 nicht vollständig erreicht wird.

Bei Stickstoff ist auch in quantitativer Beziehung eine Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten vorhanden; die Tatsache, daß ein Abfall der Molekularwärme bei tiefen Temperaturen vorhanden ist, steht hiernach wohl nahezu außer Zweifel.

Beim Sauerstoff fanden Saheel und Heuse zunächst (bis 195° einen Abfall, später wieder einen Anstieg der Molekularwärme¹⁸), im ganzen bis 92° nur einen sehr geringen Abfall. Aus der Temperaturveränderlichkeit von k und η würde unter Annahme eines vollständigen Energieaustauschs auf eine sehr beträchtliche Abnahme von C_v zu schließen sein (berechneter Wert der Tabelle 6.) Rechnet man mit der Möglichkeit, daß der Austausch der Rotationenergie bei tiefen Temperaturen unvollständig wird, so wäre der in der Tabelle angegebene Wert zu erhöhen; indessen kann die Unvollständigkeit des Austauschs nicht so beträchtlich wie beim Kohlenoxyd sein, da beim Sauerstoff K bei 273° sogar noch etwas über dem Normalwert liegt. Es ist daher entgegen den Angaben Scheel und Heuses ein merklicher Abfall der Molekularwärme, der vermutlich noch etwas stärker ist als beim Stickstoff, als wahrscheinlichstes Ergebnis hinzustellen.

Beim Kohlenoxyd liegt bereits bei 273° der beobachtete Wert von K erheblich unter dem normalen; es ist daher nicht zu erwarten, daß die gewöhnliche Berechnung bei tiefen Temperaturen zu exakten Werten führt. Nimmt man an, K_t sei normal (2,5), so ergibt sich für $273^\circ K_r = 0,84$; dieser Wert wurde den in der Tabelle berechneten (eingeklammerten) Zahlen zugrunde gelegt. Da vermutlich K_r bei tiefen Temperaturen sinkt, kommt diesen Angaben nur die Bedeutung von Grenzwerten zu. Sieht man die (bei $194,6^\circ$ interpolierten) Zahlen Scheels und Heuses als richtig an, so ergibt sich für K_s bei $194,6^\circ 0,6$, bei $81,6^\circ 0,41$.

Vermindert man die Angaben Scheels und

Werte 2,5 vollständig nicht erreicht.

Für Stickstoff beobachtet man ebenfalls quantitative Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten. Auf diese Weise, daß die Abnahme der Molekularwärme bei niedrigen Temperaturen, offensichtlich, praktisch nicht ausreicht Zweifel.

Für Sauerstoff Scheel und Hoyer zunächst beobachteten die Abnahme der Wärmekapazität bis 195° , und dann wieder einen Anstieg²¹. Insgesamt bis 92° wurde nur eine geringe Abnahme beobachtet. Gemäß der Temperaturabhängigkeit von k und η , bei der Annahme eines vollständigen Energieaustauschs kann man erwarten, daß die Abnahme C_v (berechneter Wert in Tabelle 6). Allerdings, wenn man die Möglichkeit eines unvollständigen Austauschs der Rotationsenergie bei niedrigen Temperaturen, angegebenes Wertes erhöhen würde; indessen kann die Unvollständigkeit des Austauschs nicht so beträchtlich wie beim Kohlenoxyd sein, da bei Sauerstoff K bei 273° sogar noch etwas über dem Normalwert liegt. Es ist daher entgegen den Angaben Scheel und Heuses ein merklicher Abfall der Molekularwärme, der vermutlich noch etwas stärker ist als beim Stickstoff, als wahrscheinlichstes Ergebnis hinzustellen.

Für Kohlenoxyd liegt bereits bei 273° der beobachtete Wert von K erheblich unter dem normalen; es ist daher nicht zu erwarten, daß die gewöhnliche Berechnung bei tiefen Temperaturen zu exakten Werten führt. Nimmt man an, K_t sei normal (2,5), so ergibt sich für $273^\circ K_r = 0,84$; dieser Wert wurde den in der Tabelle berechneten (eingeklammerten) Zahlen zugrunde gelegt. Da vermutlich K_r bei tiefen Temperaturen sinkt, kommt diesen Angaben nur die Bedeutung von Grenzwerten zu. Sieht man die (bei $194,6^\circ$ interpolierten) Zahlen Scheels und Heuses als richtig an, so ergibt sich für K_s bei $194,6^\circ 0,6$, bei $81,6^\circ 0,41$.

Verringert man die Angaben Scheels und

¹⁸ Dieses unwahrscheinliche Ergebnis rührt möglicherweise von der Umrechnung der Beobachtungen auf den idealen Gaszustand her, da die Gültigkeit der benutzten Zustandsgleichung in diesem Gebiet noch nicht direkt erwiesen ist.

²¹ Dieser unwahrscheinliche Ergebnis, wahrscheinlich, verbunden mit dem Mangel an Beobachtungen auf dem idealen Gaszustand, da die Anwendbarkeit des benutzten Zustandsgleichung in diesem Bereich noch nicht bestätigt ist.

²² Bericht über die Tätigkeit des Physiko-technischen Instituts der Deutschen Reichsregierung, 1911.

Heuses¹⁹) zur Reduktion auf den idealen Gaszustand um 5 Proz., so erhält man für Kohlensäure bei 194,6° eine bereits unter dem Normalwert liegende Molekularwärme. Die unter Annahme von $K_t = 2,5$ und $K_r = 1$ berechnete Molekularwärme würde noch erheblich tiefer liegen; wahrscheinlicher ist es wohl anzunehmen, K_r sei kleiner als 1; eine Entscheidung, ob C_r , den Normalwert 5,96 oder einen tieferen annimmt, ist dann allerdings nicht möglich.

Bei Ammoniak führt die Annahme $C_v = 5,96$ zu einem ähnlichen Wert für K wie bei 273°.

Abweichend von den bisher angeführten Gasen verhält sich Methan. Setzt man bei tiefen Temperaturen $C_v = 5,96$, so erhält man für K Werte, die dem theoretischen Werte (1,75) sehr nahe liegen. Hier tritt daher offenbar kein Abfall der Molekularwärme ein. Dieses Ergebnis ist überraschend, da man von vornherein dem Methanmolekül ein kleineres Trägheitsmoment als z. B. dem Stickstoff zuzuschreiben geneigt wäre (vgl. Abschn. 1.)

7. Benutzt man die neuen Berechnungen Chapmans zur Ermittlung der absoluten Dimensionen der Gasmoleküle, so gelangt man zu bemerkenswerten Ergebnissen, auf die hier kurz hingewiesen werden möge. Nimmt man als Modell für die Gasmoleküle starr elastische Kugeln mit anziehenden Sphären an, wodurch sich die gesamten hier in Frage kommenden Eigenschaften gut wiedergeben lassen, so gelangt man bei Benutzung der üblichen Darstellungsweise für den Reibungskoeffizienten zu der Formel:

$$\eta = 0,491 \bar{c} \rho \bar{\lambda} = \bar{c} \rho \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n (1 + \frac{C}{T})}$$

Von der bisherigen Formel unterscheidet sich die neue durch den Faktor 0,491 (anstatt 0,3097); die Vergrößerung rührt in erster Linie daher, daß beim Zusammenstoß zweier Moleküle im Durchschnitt kein völliger Ausgleich der Eigenschaften stattfindet, sonder daß jedes Molekül einen gewissen, exakt berechenbaren Bruchteil²⁰) seiner Eigenschaften während des Zusammenstoßes beibehält, die mittlere freie Weglänge eines Moleküls wird hierdurch scheinbar

¹⁹Tätigkeitsbericht der Physikalisch-technischen Reichsunstalt 1911.

²⁰Die Berechnung erfolgt auf Grund der Stoßgesetze mit Hilfe einfacher Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, vgl. insbesondere Jeans, *Dynamical theory of gases*, S. 236 (Persistence of Velocities); die Berechnungen von Jeans and Chapman führen beim Diffusionskoeffizienten zu identischen Resultaten; beim Reibungskoeffizienten führt Jeans die Berechnung nicht zu Ende.

molekulare Wärme C_v wurde als 5,96 angenommen. Die molekulare теплоёмкость была бы ещё значительно ниже; вероятнее предположить, что K_r меньше 1; однако определить, принимает ли C_r нормальное значение 5,96 или более низкое, невозможно.

Для аммиака предположение $C_v = 5,96$ приводит к аналогичному значению K , как и при 273°.

В отличие от рассмотренных выше газов, метан ведёт себя иначе. Если при низких температурах принять $C_v = 5,96$, то полученные значения K оказываются очень близкими к теоретическому значению (1,75). Следовательно, здесь явно не происходит падения молекулярной теплоёмкости. Этот результат удивителен, так как заранее можно было бы ожидать, что момент инерции молекулы метана будет меньше, чем, например, у молекулы азота (см. разд. 1).

7. Используя новые расчёты Чепмана для определения абсолютных размеров молекул газа, можно прийти к примечательным результатам, на которые здесь кратко указывается. Если принять в качестве модели молекулы газа жёсткие упругие сферы с притягивающими оболочками, что позволяет хорошо воспроизвести все рассматриваемые свойства, то при использовании стандартного представления коэффициента трения получаем формулу:

$$\eta = 0,491 \bar{c} \rho \bar{\lambda} = \bar{c} \rho \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n (1 + \frac{C}{T})}$$

Новая формула отличается от предыдущей наличием множителя 0,491 (вместо 0,3097); увеличение этого значения объясняется прежде всего тем, что при столкновении двух молекул в среднем не происходит полного выравнивания их свойств, а каждая молекула сохраняет определённую, точно вычислимую часть²³ своих характеристик во время столкновения. Это приводит к кажущемуся увеличению среднего значения длины свободного пробега молекулы, так как молекула, пересекающая заданную граничную поверхность, не обладает средними характеристиками газового слоя, в котором произошло её последнее столкновение, а скорее свойствами более удалённого слоя.

Также важно, что Чепман показал, что первоначальная формула Сазерленда с высокой точностью

²³Расчёт производится на основе законов столкновения с применением простых вероятностных соображений; см. в частности Jeans, *"Dynamical theory of gases"*, стр. 236 (Persistence of Velocities). Расчёты Джинса и Чапмана приводят к одинаковым результатам для коэффициента диффузии; для коэффициента трения Джинс расчёт не завершил.

vergrößert, denn das eine bestimmte Grenzfläche durchfliegende Molekül hat nicht die mittleren Eigenschaften der Gasschicht, in der der letzte Zusammenstoß stattfand, sondern die einer entfernteren Schicht.

Von Bedeutung ist ferner der Nachweis Chapmans, daß die ursprüngliche Sutherlandsche Formel das Verhalten anziehender Sphären mit weitgehender Annäherung exakt wiedergibt, daß dieselbe daher vor der von Reinganum aufgestellten Formel²¹⁾ den Vorzug verdient.

In der Tabelle 7 sind zunächst unter Annahme des Wertes $N = 62 \cdot 10^{22}$ die Molekulardurchmesser σ einiger Gase aus der

Tabelle 7.
Absolute Dimensionen.

	$\bar{\lambda} \cdot 10^{422}$	C^{23}	$\sigma_1 \cdot 10^8$	$\sigma_2 \cdot 10^8$	$\sigma_3 \cdot 10^8$	$N \cdot 10^{-22}$
He	18,07	75,3	2,29	1,88	1,168	-
H ₂	11,415	75,6	2,56	2,362	1,855	-
N ₂	6,02	110,6	3,081	3,055	2,395	63,5
O ₂	6,38	130,3	2,895	2,935	2,315	68,0
Ar	6,345	162	2,855	3,203	2,348	59,5
CO ₂	4,01	268	3,205	3,202	2,745	61,0
C ₂ H ₆	1,526	700	4,455	3,575	4,28	(26,0)

van Waalsschen Größe b (aus den kritischen Daten berechnet), 2. aus der obigen Formel Chapmans, 3. aus dem Brechungsindex berechnet. Die Übereinstimmung zwischen σ_1 und σ_2 ist beim Argon, Sauerstoff, Stickstoff und der Kohlensäure auffallend²⁴. Sieht man daher N als unbekannt an und berechnet diese Größe aus der Größe b und η , so erhält man Werte, die sehr nahe bei $62 \cdot 10^{22}$ liegen. Die Werte für σ_3 sind erheblich kleiner, was bereits mehrfach hervorgehoben wurde und offenbar dadurch zu erklären ist, daß nur der innere Teil des Moleküls elektrisch leitend ist.

Aus Grund der älteren Theorie berechnete bereits Rappenecker²⁵ N aus dem Reibungskoeffizienten und der Raumerfüllung einer Anzahl von Dämpfen; er fand im Mittel $N = 62 \cdot 10^{22}$. Wendet man indessen die neue Formel an, so ändert sich diese Zahl, wie das Beispiel des Benzols zeigt. Daß die Anwendung der exakten Theorie gerade bei relativ einfachen Molekülen zu brauchbaren Werten für N führt, ist offenbar befriedigender, als der Ergebnis Rappeneckers.

²¹ Diese Zeitschr. 2, 241, 1901.

²⁴ Beim He und H₂ sind die der Berechnung von σ_1 zugrunde liegenden Daten unsicher.

²⁵ l. c.

beschreibt das Verhalten anziehender Sphären und, folglich, verdient die Formel, die von Chapman vorgeschlagen ist, den Vorzug vor der von Reinganum aufgestellten Formel²¹⁾.

In Tabelle 7 sind zunächst unter Annahme des Wertes $N = 62 \cdot 10^{22}$, molekulare Durchmesser σ einiger Gase, berechnet, zunächst auf Grund der Größe b nach Van-der-Waals (berechnet in der kritischen Temperatur), dann nach der Formel von Chapman und, endlich, nach dem Brechungsindex.

Tabelle 7.
Absolute Dimensionen.

	$\bar{\lambda} \cdot 10^{425}$	C^{26}	$\sigma_1 \cdot 10^8$	$\sigma_2 \cdot 10^8$	$\sigma_3 \cdot 10^8$	$N \cdot 10^{-22}$
He	18,07	75,3	2,29	1,88	1,168	-
H ₂	11,415	75,6	2,56	2,362	1,855	-
N ₂	6,02	110,6	3,081	3,055	2,395	63,5
O ₂	6,38	130,3	2,895	2,935	2,315	68,0
Ar	6,345	162	2,855	3,203	2,348	59,5
CO ₂	4,01	268	3,205	3,202	2,745	61,0
C ₂ H ₆	1,526	700	4,455	3,575	4,28	(26,0)

Sowohl die Werte für σ_1 als auch für σ_2 stimmen überein, was besonders deutlich bei Argon, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid zu sehen ist²⁷. Wenn man N als unbekannte Größe betrachtet und b und η verwendet, erhält man Werte, die sehr nahe bei $62 \cdot 10^{22}$ liegen. Die Werte für σ_3 sind erheblich kleiner, was bereits mehrfach hervorgehoben wurde und offenbar dadurch zu erklären ist, daß nur der innere Teil des Moleküls elektrisch leitend ist.

Auf Grund der älteren Theorie berechnete bereits Rappenecker²⁸ N aus dem Reibungskoeffizienten und der Raumerfüllung einer Anzahl von Dämpfen; er fand im Mittel $N = 62 \cdot 10^{22}$. Wendet man indessen die neue Formel an, so ändert sich diese Zahl, wie das Beispiel des Benzols zeigt. Daß die Anwendung der exakten Theorie gerade bei relativ einfachen Molekülen zu brauchbaren Werten für N führt, ist offenbar befriedigender, als der Ergebnis Rappeneckers.

²⁴ Эта работа: 2, 241, 1901 г.

²⁷ Для He и H₂ данные для расчёта σ_1 являются ненадёжными.

²⁸ l. c.

Da der Berechnung von N aus gaskinetischen Daten die Annahme eines bestimmten Atommodells zugrunde liegt, kann die Sicherheit des so erhaltenen Wertes selbst erhaltenen Ergebnissen konkurrieren, doch ist die gute Übereinstimmung des berechneten N -Wertes mit den sonst gefundenen umgekehrt für das gewählte Atommodell eine erhebliche Stütze.

Zusammenfassung

1. Unter Annahme eines vollständigen Energieaustauschs der Moleküle beim Zusammenstoß beträgt der Faktor K für die Translationsenergie 2,5, für die Rotationsenergie 1, für die Schwingungsenergie liegt er zwischen 1 und 1,5; für die Gesamtenergie ergibt sich daher ein entsprechender Mitterwert. 2. Die Ergebnisse einer Anzahl neuer Wärmeleitfähigkeitsmessungen zwischen 21 und 273° werden mitgeteilt (Tabelle 1 und 2). 3. Die beobachteten Werte für K stimmen in einer Anzahl von Fällen mit den berechneten überein (vollständiger Energieaustausch); von Interesse ist besonders, daß sich K bei Wasserstoff bei sehr tiefen Temperaturen dem für einatomige Gase geltenden Werte 2,5 nähert. 4. In einigen Fällen sind die beobachteten Werte für K erheblich kleiner als die berechneten. Beim Helium ist der Energieaustausch der Translationsenergie, insbesondere bei tiefen Temperaturen, unvollständig; beim Schwefelwasserstoff, Wasserdampf, Ammoniak und Kohlenoxyd ist die Abweichung zwischen dem berechneten und beobachteten Wert für K vermutlich durch die Unvollständigkeit des Austauschs der Rotationsenergie zu erklären. 5. Bei Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd sprechen die Beobachtungen für die Annahme eines Abfalls der Molekularwärme um etwa 5 — 10 Proz. zwischen 273 und 80°, beim Methan tritt offenbar kein Abfall ein. 6. Die Berechnung der Avogadroschen Zahl führt auf Grund der Theorie Chapmans bei Gasen N_2 , O_2 , Ar , CO_2 im Mittel zu dem Werte $63 \cdot 10^{22}$.

свою очередь, служит значительной поддержкой выбранной атомной модели.

Резюме.

1. При допущении полного обмена энергией между молекулами при столкновении коэффициент K для поступательной энергии составляет 2,5, для вращательной энергии — 1, а для колебательной энергии лежит в пределах от 1 до 1,5; таким образом, для полной энергии получается соответствующее среднее значение.

2. Представлены результаты ряда новых измерений теплопроводности в диапазоне от 21 до 273° (таблицы 1 и 2).

3. В ряде случаев наблюдаемые значения K совпадают с вычисленными (при предположении полного обмена энергией); особенно интересно, что при очень низких температурах значение K для водорода приближается к значению 2,5, характерному для одноатомных газов.

4. В некоторых случаях наблюдаемые значения K значительно ниже расчетных. Для гелия обмен поступательной энергией, особенно при низких температурах, оказывается неполным; для сероводорода, водяного пара, аммиака и окиси углерода отклонение между расчетными и наблюдаемыми значениями K , вероятно, объясняется неполнотой обмена вращательной энергией.

5. В случае азота, кислорода и окиси углерода наблюдения свидетельствуют о снижении молекулярной теплоёмкости примерно на 5 — 10% в интервале температур от 273 до 80°; для метана, по видимому, такого снижения не происходит.

6. Расчёт числа Авогадро на основе теории Чепмена для газов N_2 , O_2 , Ar , CO_2 в среднем даёт значение $63 \cdot 10^{22}$.