

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0118

LOG Titel: II. Physikalischer Teil (Meßmethoden).

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

keiten darstellen lässt; dasselbe hat *Stefan*⁸⁴⁾ auf Grund der Prinzipien der Hydrodynamik gezeigt. Auch hat *Stephan* die Diffusion eines Gases durch eine Flüssigkeit behandelt.

Eine der Wichtigkeit des Gegenstandes angemessene, ausführliche Behandlung der Diffusion muss an dieser Stelle unterbleiben; vgl. dazu den Art. *Van't Hoff* über physikalische Chemie.

II. Physikalischer Teil (Messmethoden).

14. Zweck der Messungen. Mit den ersten Messungen, welche *Biot*, *Fourier* und deren Nachfolger über den Vorgang der Wärmeleitung anstellten, bezweckten ihre Urheber eine Prüfung der formalen Theorie der Wärmeleitung und zugleich eine Orientierung über das Verhalten der verschiedenen Substanzen bei dem Durchgang von Wärme. Dieser doppelte Zweck ist heute nicht mehr in gleicher Weise massgebend.

Die formale Theorie, d. h. die ihr zu Grunde liegende *Biot-Fourier'sche* Voraussetzung über die Proportionalität zwischen Wärmefluss und Temperaturgefälle, ist durch zahlreiche und nach sehr verschiedenen Methoden durchgeführte Versuche in weiten Grenzen sicher gestellt. Auch die mathematische Durchführung ist so weit fortgeschritten, dass die formale Wärmeleitungstheorie als eine in der Hauptsache abgeschlossene Disziplin angesehen werden kann.

Ein erhöhtes Interesse hat dafür der andere Zweck erhalten, in den gemessenen Wärmeleitungsconstanten charakteristische Eigenschaften bestimmter Substanzen zu gewinnen. Während nämlich die formale Wärmeleitungstheorie für den Fortschritt der allgemeinen Physik, d. h. für die Erkenntnis des Zusammenhanges der Erscheinungen nicht direkt, sondern nur als ein allerdings sehr vorzügliches Hülfsmittel Bedeutung hat, sind heute nicht nur für Gase in der kinetischen Theorie, sondern auch für Metalle in der Elektronentheorie Anfänge zu tiefer begründeten Vorstellungen über die Natur der Wärmeströmung enthalten, die ein ausgedehntes und sicheres Zahlenmaterial wünschenswert machen. Für diesen Zweck sind nun die meisten älteren Beobachtungen nicht zu verwenden, weil nur selten die Definition der Substanz ausreichend gegeben ist. Erst in neuester Zeit hat sich herausgestellt, dass die Wärmeleitung der Metalle gegen geringe Beimengungen eine ebensolche Empfindlichkeit zeigt, wie sie für das elektrische Leitvermögen seit den Versuchen *Matthiessen's*

84) Wien. Ber. 77 (1878), p. 371.

bekannt ist, sodass selbst eine sorgfältige chemische Analyse zur Definition häufig nicht ausreicht (vgl. Nr. 31). Im allgemeinen sind daher solche Methoden vorzuziehen, welche es gestatten, alle für die Theorie in Betracht kommenden, insbesondere also die elektrischen Eigenschaften, an demselben Stück und in möglichst weiten Temperaturgrenzen zu bestimmen.

Im Zusammenhang mit den physikalischen Untersuchungen über Wärmeleitung stehen manche aus Anforderungen der Technik entstandene Fragen, wie die nach dem Wärmedurchgang durch Heizflächen (s. Nr. 18), nach dem Wärmeschutz von Dampfrohren, auch wohl das Problem der Wärmeverluste im Cylinder der Dampfmaschine, die vor allem auf einer nicht gewünschten periodischen Condensation und Wiederverdampfung an der Cylinderwand beruhen⁸⁵⁾.

15. Grundlagen und Voraussetzungen. Wie in Nr. 2 dargelegt ist, kann der Übergang der Wärme in dem zu untersuchenden Medium durch Strahlung, Leitung und Konvektion erfolgen. Die innere Ausstrahlung erreicht nun bei den gewöhnlichen Wärmeleitungsproblemen keinen bemerkenswerten Betrag; daher lässt sich die durchgehende Strahlung, sofern nicht bei manchen Gasen Absorption in Frage kommt, als einfach superponierter Vorgang behandeln⁸⁶⁾. Die Wärmeübertragung durch Konvektion wird, wo dies nötig ist, durch die Versuchsanordnung auf einen nicht mehr störenden Betrag herabgemindert. So kann man im allgemeinen und insbesondere stets bei festen Körpern den Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit einen reinen Leitungsvorgang zu Grunde legen.

Der bequemeren Bezugnahme wegen stellen wir die Grundlagen der Wärmeleitungstheorie, die in Nr. 2 und 3 entwickelt wurden, hier nach den Gesichtspunkten zusammen, die für das Folgende maassgebend sind.

Nach dem grundlegenden *Biot-Fourier'schen Ansatz* fliesst in einem homogenen isotropen Medium in der Zeit dt durch das auf der Richtung n senkrechte Flächenelement dF , wenn u die Temperatur angibt, eine Wärmemenge

$$(I) \quad dQ = -\alpha \frac{\partial u}{\partial n} dF dt;$$

(s. Gl. (1) und (2) in Nr. 2). Durch diesen Ansatz ist die Wärmeleitungskonstante α (Wärmeleitfähigkeit, Wärmeleitvermögen) definiert.

85) *H. L. Callendar* und *J. T. Nicolson*, Engineering 64 (1897), p. 678.

86) Ein Versuch zur Aufstellung einer gemeinsamen Theorie der Leitung und Strahlung ist von *R. A. Sampson* und ausführlicher von *A. Schuster* unternommen (*Phil. Mag.* 5 (1908), p. 243).

Durch Hinzunahme des Begriffs der spezifischen Wärme γ erhält man aus (I) mit *Fourier* die Differentialgleichung der Wärmeleitung (Gl. (5) in Nr. 3)

$$(II) \quad \gamma \varrho \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\kappa \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial u}{\partial z} \right),$$

wo ϱ die Dichte bedeutet. Zur Vereinfachung der Rechnung werden meist, aber keineswegs immer, die Konstanten κ , γ und ϱ als unabhängig von der Temperatur angenommen, wodurch die Differentialgleichung unter Einführung des Temperaturleitvermögens (Gl. (7) in Nr. 3)

$$(III) \quad k = \frac{\kappa}{\gamma \varrho}$$

die Form erhält (Gl. (6) in Nr. 3)

$$(IV) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right\}.$$

Die Annahme der Konstanz von κ und γ ist für genauere Untersuchungen nicht ohne weiteres zulässig. Während sie bei reinen Metallen meist ziemlich nahe zutrifft, kann bei Legierungen die Änderung von κ leicht 2 bis 3 Tausendstel pro 1° betragen (vgl. Nr. 31). Häufig führt man für beide Größen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur in die Rechnung ein. Dagegen kann die Berücksichtigung der Wärmeausdehnung wohl stets ohne merklichen Fehler unterbleiben.

Bei der praktischen Durchführung kann man im allgemeinen nicht verhindern, dass Wärmeströmung aus der Umgebung den zu messenden Vorgang stört. Man ist deswegen genötigt, über den Wärmeaustausch zwischen dem Versuchskörper und seiner Umgebung eine neue Voraussetzung zu machen, was gewöhnlich durch die Annahme des *Newton'schen* Abkühlungsgesetzes geschieht. Darnach wird die von dem Körper an das umgebende Medium (etwa eine lebhaft bewegte Flüssigkeit) abgegebene Wärme proportional der Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche des Körpers und dem Medium gesetzt. Die Proportionalitätskonstante und eventuell eine genauere Beziehung muss durch besondere Hülftsmessungen ermittelt werden. Durch Verbindung mit dem *Biot-Fourier'schen* Ausdruck für den Wärmefluss liefert das *Newton'sche* Abkühlungsgesetz die Oberflächenbedingung (Gl. (4) in Nr. 2)

$$(V) \quad - \kappa \frac{\partial u}{\partial n} = H(u - u_0),$$

wo n die Richtung der Normale von der Oberfläche nach aussen, u_0 die Aussentemperatur und H die äussere Wärmeleitfähigkeit ist.

In einem wichtigen Fall, nämlich wenn der Leiter die zur Messung der Wärmeleitfähigkeit und zugleich des elektrischen Leitvermögens besonders günstige Stabform besitzt, ist zumeist mit grosser Näherung eine Voraussetzung erfüllt, welche es ermöglicht, das Newtonsche Abkühlungsgesetz direkt in die Differentialgleichung der Wärmeleitung aufzunehmen, sodass keine besondere Oberflächenbedingung für die Seiten des Stabes zu erfüllen bleibt. Diese Voraussetzung ist, dass innerhalb des Stabquerschnittes nur geringe Temperaturunterschiede vorkommen. Man erhält dann aus der ursprünglichen die neue Differentialgleichung auf folgende Weise⁸⁷⁾.

Die Axe des Stabes sei die x -Axe des Koordinatensystems. Man multipliziere die Gleichung (IV) mit $dy dz$ und integriere über den Stabquerschnitt q , dessen Randelement ds ist. Dabei wird

$$\int \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) dy dz = \int \frac{\partial u}{\partial n} ds = - \frac{H}{\pi} \int (u - u_0) ds$$

und, wenn u' die Mitteltemperatur im Querschnitt, u'' die Mitteltemperatur auf dem Umfang p des Querschnitts, $h = \frac{H p}{\gamma \rho q}$ eine Konstante bedeutet,

$$\frac{\partial u'}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u'}{\partial x^2} - h(u'' - u_0).$$

Wenn angenähert $u'' = u'$ ist, kann für die Mitteltemperatur des Querschnitts die Differentialgleichung der linearen Wärmeleitung (s. Nr. 5, Gl. (15)) angenommen werden:

$$(VI) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - h(u - u_0),$$

wobei sich die Konstante

$$(VII) \quad h = \frac{H p}{\gamma \rho q}$$

als „äussere Temperaturleitfähigkeit eines linearen Leiters“ definieren lässt⁸⁸⁾. Der relative Einfluss der äusseren Wärmeleitung (und damit zugleich der erforderliche Grad der Annäherung $u'' = u'$) wird um so geringer, je grösser das erste Glied auf der rechten Seite von (VI) gegen das zweite ist, und dies ist unter sonst gleichen Bedingungen um so mehr der Fall, je grösser $\frac{\partial u}{\partial t}$ ist, je mehr also der augenblick-

87) Kirchhoff, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, Leipzig 1894, p. 33.

88) In Teil I ist dafür h' gesetzt zur Unterscheidung von der äusseren Temperaturleitfähigkeit eines körperlichen Leiters $h = \frac{H}{\pi}$.

liche Zustand vom stationären Endzustand abweicht. Bei den Messungen ist dieser Umstand wohl zu beachten.

Zu diesen Grundlagen der nachfolgenden Methoden treten da, wo die Grenzfläche zweier Leiter (1) und (2) in Betracht kommt, die Fourier'schen Stetigkeitsbedingungen (Gl. (3) in Nr. 2), dass längs der Grenzfläche (mit der Normalen n) gilt:

$$(VIII) \quad u_1 = u_2 \quad \text{und} \quad x_1 \frac{\partial u_1}{\partial n} = x_2 \frac{\partial u_2}{\partial n}.$$

Für nicht isotrope Medien endlich bilden den Ausgangspunkt die allgemeineren Gesetze der Wärmebewegung, welche Duhamel aufgestellt hat (vgl. Nr. 4).

16. Allgemeine Übersicht über die Methoden. Die Definition der Wärmeleitkonstante vermittelst der Biot-Fourier'schen Grundannahme enthält vier verschiedene Größen: Wärmemenge, Temperatur, Länge und Zeit. Zur absoluten Bestimmung des Wärmeleitvermögens sind diese vier Größen absolut zu messen. Will man nur das Verhältnis der Leitfähigkeiten zweier Medien haben, so brauchen die genannten vier Größen bei beiden Substanzen ebenfalls nur relativ zueinander bekannt zu sein.

Die Methoden schliessen sich an spezielle Lösungen der Gleichung (II) bzw. (IV) oder (VI) an. Eine Gruppe entspricht den Lösungen für $\partial u / \partial t = 0$, d. h. dem stationären Zustand. Da hier die Wärmeleitkonstante aus der Gleichung (IV) fortfällt, müssen diese Methoden zugleich auf die Definition von α (Gl. I) zurückgehen (*Péclet*), oder von α abhängige Grenzbedingungen, wie (V), bzw. die dadurch entstandene Gleichung (VI) benutzen (*Despretz*). Bei den hierher gehörenden absoluten Methoden werden die vier Definitionsgrößen direkt gemessen.

Eine zweite Gruppe von Methoden (*Forbes*, *Angström*, *Neumann* u. a.) benutzt von der Zeit abhängende Lösungen, welche den Vorteil geringer Abhängigkeit von der äusseren Wärmeleitung selbst bei Stabform besitzen (vgl. Nr. 15). Die absolute Bestimmung liefert dabei aus Temperatur-, Zeit- und Längenmessung das Temperaturleitvermögen $k = \alpha / \gamma \rho$. Die direkte Messung der Wärmemenge fällt fort und an ihre Stelle tritt eine gesonderte Bestimmung der spezifischen Wärme, wenn man aus dem Temperaturleitvermögen das Wärmeleitvermögen erhalten will. Auch die Temperaturmessung ist bei diesen Methoden vereinfacht, da man zur Berechnung von k nur das Verhältnis zweier Temperaturen zu kennen braucht, also irgend eine der Temperatur proportionale Größe, wie die elektromotorische Kraft eines Thermo-

elementes, zur Messung ausreicht. Die *absolute* Temperaturbestimmung ist gleichfalls in der Bestimmung der spezifischen Wärme enthalten.

Als Nullpunkt der Temperaturskala wird bei diesen Methoden zweckmässig die Umgebungstemperatur genommen, d. h. die Temperaturdifferenz gegen diese in Rechnung gesetzt. Die Differentialgleichung (VI) reduziert sich dann auf

$$(IX) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - hu.$$

In neuerer Zeit hat *F. Kohlrausch* eine Beziehung zwischen Temperatur und Potential bei elektrischer Heizung angegeben und gezeigt, wie sie zur Messung der Wärmeleitung benutzt werden kann. Die Methoden, welche hierauf beruhen, liefern das Verhältnis des Wärmeleitvermögens zum elektrischen Leitvermögen und erfordern keine Ausmessung der Dimensionen.

Als Grundlage relativer Wärmeleitungsmethoden sind von *Voigt* die Stetigkeitsbedingungen (VIII) an der Grenzfläche zweier Medien benutzt.

Naturgemäß sind die Methoden sehr verschieden, je nachdem sie sich auf feste, flüssige oder gasförmige Körper beziehen. Nur bei den Methoden für feste Körper, besonders für die gutleitenden Metalle, tritt die mathematische Seite in den Vordergrund, während bei den übrigen das Interesse sich vorwiegend an experimentelle Fragen heftet. Daher sollen hier nur die ersten Methoden besprochen werden und auch von diesen nur solche aus dem Gebiete der reinen Wärmeleitung. Die oben erwähnten elektrischen Methoden werden im Zusammenhang mit den zugehörigen theoretischen Betrachtungen in dem Art. „Beziehungen der elektrischen Strömung zu Wärme und Magnetismus“ behandelt.

17. Methode von Péclet (1841). Die erste Methode, welche geeignet erschien, absolute Werte des Wärmeleitvermögens zu liefern, ist von *Péclet* angegeben⁸⁹⁾. Dieser untersuchte den Wärmedurchgang durch Platten, welche durch Wasserspülung auf beiden Seiten auf verschiedener Temperatur gehalten wurden. Die äussere Wärmeleitung durch den Rand der dünnen Platte ist dabei so gering, dass sie ausser Betracht bleiben kann. Dem Vorgang entspricht das einfache Integral von (IV) $u = Ax + B$, wo die x -Axe normal zur Platte ist. Bedeuten u_1 und u_2 die Temperaturen der Endflächen und d die Dicke

89) *E. Péclet*, Ann. chim. phys. (3) 2 (1841), p. 107; Ann. Phys. Chem. 55 (1842), p. 167.

der Platte, so folgt darnach aus (I) für die in der Zeit t durch den Querschnitt F tretende Wärmemenge

$$Q = -\pi \frac{u_2 - u_1}{d} Ft.$$

Diese Menge fand *Péclet* aus der Temperaturänderung und Menge des Spülwassers. Das Temperaturgefälle berechnete er aus der Temperaturdifferenz des Wassers auf beiden Seiten und der Dicke der Platte, indem er annahm, dass jede Plattenoberfläche die Temperatur des Spülwassers besitze. Diese Annahme trifft jedoch, selbst wenn man die wirksamste Rührvorrichtung benutzt, nicht einmal angenähert zu (vgl. Nr. 18).

Um von dem unbekannten Grenzvorgang unabhängig zu werden, hat *E. H. Hall* bei der Anordnung *Péclet's* die Temperaturdifferenz der Oberflächen thermoelektrisch bestimmt, indem er die Platte selbst als Glied der Thermokette benutzte⁹⁰⁾.

Insbesondere für schlechte Wärmeleiter hat die im Prinzip so einfache Methode mannigfaltige experimentelle Ausgestaltung erfahren.

18. Wärmedurchgang durch Heizflächen. Der störende Grenzvorgang bei den *Péclet'schen* Versuchen kommt dadurch zustande, dass die an eine feste Wand grenzenden Wasserschichten infolge der Reibung nur langsam und parallel der Wand fließen und daher nur wenig Wärme durch Konvektion fortführen können. Der Hauptteil der Wärme muss durch Leitung hindurchdringen, was wegen der schlechten Leitfähigkeit des Wassers nur geschehen kann, wenn ein starkes Temperaturgefälle und daher eine erhebliche Temperaturdifferenz zwischen der festen Oberfläche und der Hauptmasse des Wassers vorhanden ist. Dieser komplizierte Vorgang an der Grenze von Metall und Flüssigkeit ist lange Zeit übersehen oder an Einfluss unterschätzt worden; er hat nicht nur die Resultate *Péclet's* völlig entstellt, sondern auch sehr viele spätere und nach anderen Methoden angestellte Beobachtungen fehlerhaft gemacht. Zum eigentlichen Gegenstand der Untersuchung wurde er bei der Frage nach dem Wärmedurchgang durch Heizflächen. Dabei hat sich ergeben, dass bei starkem Rühren der Temperatursprung zwischen Metalloberfläche und Hauptflüssigkeitsmasse proportional ist der hindurchtretenden Wärmemenge, dass man also von einem durch die letzten Wasserschichten gebildeten Übergangswiderstand reden kann. Nach den Versuchen von *Austin*⁹¹⁾ ist dieser Übergangswiderstand bei nicht gerührtem

90) *E. H. Hall*, Proc. of the Americ. Acad. of Arts a. Sciences 31 (1896), p. 271.

91) *L. Austin*, Zeitschr. des Ver. Deutsch. Ing. 46 (1902), p. 1890.

siedenden Wasser äquivalent einer Eisenschicht von 1,2 bis 2 cm Dicke. Durch starkes Röhren wurde er auf 0,75 cm Eisen vermindert. Nicht gerührtes und nicht siedendes Wasser gab einen Widerstand bis zu 10 cm Eisen.

19. Methode von Berget (1887). *A. Berget*⁹²⁾ ging von derselben Formel aus wie *Péclet*, benutzte aber als Versuchskörper einen längeren Cylinder und umgab ihn zur Vermeidung der Wärmeabgabe durch die Mantelflächen mit einem konzentrischen Hohlcylinder, der ebenso wie der zur Messung benutzte innere Cylinder von Wärme durchströmt wurde.

20. Methode von Despretz (1822) und Forbes (1852). Lange ehe *Péclet* die erste Methode zur *absoluten* Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit angab, hatte *Despretz*⁹³⁾ die erste exakte Methode für *relative* Messungen gebracht, die später von *Forbes*⁹⁴⁾ zu einer absoluten ergänzt wurde. Das Wärmeleitungsproblem, welches *Despretz* benutzte, ist zugleich das erste, welches eine mathematische Behandlung und zwar schon vor *Fourier* von *Biot* erfahren hat.

Ein Stab wird an beiden Enden auf konstanter Temperatur gehalten und eine konstante Aussentemperatur hergestellt. Dem entspricht die Lösung der Differentialgleichung (IX) für stationären Zustand (vgl. Nr. 5 b)

$$u = C_1 e^{x \sqrt{\frac{h}{k}}} + C_2 e^{-x \sqrt{\frac{h}{k}}}.$$

Man misst in drei äquidistanten Querschnitten die Temperaturdifferenzen u_1, u_2, u_3 gegen die Umgebung, setzt $n = \frac{u_1 + u_3}{2u_2}$ und erhält, wenn l den Abstand zwischen den Querschnitten 1, 2 oder 2, 3 bezeichnet,

$$(X) \quad l^2 \frac{h}{k} = [\log \operatorname{nat}(n + \sqrt{n^2 - 1})]^2,$$

oder⁹⁵⁾ nach der Definition von k und h (III und VII),

$$l^2 \frac{H p}{q \alpha} = [\log \operatorname{nat}(n + \sqrt{n^2 - 1})]^2.$$

Für einen Stab aus anderem Material, aber von denselben Dimensionen und derselben Oberflächenbeschaffenheit (z. B. Vernickelung), erhält man eine analoge Gleichung, in welcher der Faktor $\frac{l^2 H p}{q}$ unverändert

92) *A. Berget*, Par. C. R. 105 (1887), p. 224.

93) *C. M. Despretz*, Ann. chim. phys. 19 (1822), p. 97; 36 (1828), p. 422; Ann. Phys. Chem. 12 (1828), p. 281.

94) *J. D. Forbes*, Rep. of Brit. Assoc. (1852); Edinburg Trans. 23 (1862), p. 133; 24 (1865), p. 75.

ist. Die Elimination desselben liefert das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten α für die beiden Stäbe.

Der Wert n , welcher beobachtet wird und die Abweichung der Temperatur der Mitte von der Mitteltemperatur der Enden darstellt, ist nach (X) unabhängig davon, ob die beiden Enden auf gleicher oder verschiedener Temperatur gehalten werden. Am günstigsten ist es, gleiche Temperatur zu wählen, weil dann nur kleine Temperaturunterschiede im Stabe vorkommen und daher sowohl für die innere als für die äussere Wärmeleitfähigkeit die Abhängigkeit von der Temperatur nicht in Frage kommt⁹⁶⁾.

Die Methode von *Forbes* lässt sich so darstellen, dass man zu der von *Despretz* benutzten Lösung der Differentialgleichung (IX) eine zweite hinzunimmt. Diese betrifft den Fall, dass die Temperatur stets in allen Querschnitten gleich ist, d. h. die einfache Erwärmung oder Abkühlung des ganzen Stabes. Dann fällt das Glied mit $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ aus (IX) fort und man erhält das Integral

$$u = Ce^{-ht}.$$

Die Beobachtung der Temperatur als Funktion der Zeit liefert den Wert h , den man in die *Despretz*'sche Formel (X) einsetzen muss, um das Temperaturleitvermögen k absolut zu erhalten⁹⁷⁾.

Die äussere Wärmeleitung, die bei den meisten Methoden nur als störender Faktor auftritt und in einer Korrektion berücksichtigt

95) Mit grosser Annäherung kann auch geschrieben werden

$$l^2 \frac{h}{k} = \frac{u_1 + u_s - 2u_2}{u_2 + \frac{1}{l^2}(u_1 + u_s - 2u_2)}.$$

96) *Biot* und *Despretz* erwärmen bei ihren Versuchen nur ein Ende des Stabes; dadurch sind auch die nachfolgenden Experimentatoren zu derselben nicht zweckmässigsten Anordnung gekommen.

97) Nach den Methoden von *Despretz* und *Forbes* sind mehrfach wichtige Bestimmungen ausgeführt, die zugleich ein Bild der fortschreitenden experimentellen Verbesserung geben. Zunächst bilden *Despretz*'s eigene Versuche (l. c.) die erste quantitative Vergleichung der Wärmeleitung verschiedener Substanzen. Zur Temperaturmessung wurden dabei Quecksilberthermometer in entsprechend grosse Ausbohrungen der Stäbe gesetzt. Eine weit präzisere Definition des Ortes erlaubt die von *Chr. Langberg* (Ann. Phys. Chem. 66 (1845), p. 1) bei der Messung der Wärmeleitung eingeführte Benutzung von Thermoelementen, zu denen man heute Drähte von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{100}$ mm Durchmesser verwendet.

G. Wiedemann und *R. Franz* fanden mit einer verbesserten Anordnung der *Despretz*'schen Methode das nach ihnen benannte Näherungsgesetz von der Proportionalität der metallischen Leitvermögen für Wärme und Elektrizität (vgl. Nr. 31).

wird, ist bei der *Despretz-Forbes'schen* Methode zur Grundlage der Messung gemacht und muss daher bei der experimentellen Ausführung sehr sorgfältig definiert sein, wenn die Methode brauchbare Resultate liefern soll (vgl. Nr. 21).

21. Äussere Wärmeleitung. Die Erscheinungen, an welchen *Péclet's* Versuche scheiterten und die in Nr. 18 als „Wärmedurchgang durch Heizflächen“ besprochen sind, lassen sich als äussere Wärmeleitung zwischen einem Metall und einer lebhaft bewegten Flüssigkeit auffassen und treten als solche in den Methoden Nr. 24 und 26 a auf, jedoch ohne dort in der entsprechenden Weise Berücksichtigung zu finden. Die bei den Methoden vorhandenen Mängel mögen hierauf zurückzuführen sein.

Die äussere Wärmeleitung zwischen einem festen Leiter und einem Gas, auf welcher *Despretz's* Versuche beruhen, und die bei den meisten Methoden von Wichtigkeit ist, setzt sich aus Leitung, Strahlung und Konvektion zusammen. Versuche, den Einfluss der Konvektion rechnerisch zu bestimmen, sind von *Oberbeck*⁹⁸⁾ und *Lorenz*⁹⁹⁾ gemacht. Der letztere kommt zu dem einfachen Resultat, dass für eine vertikale Platte vom Temperaturüberschuss u über die Umgebung der von Leitung und Konvektion herrührende Betrag der äusseren Wärmeleitung proportional $u^{\frac{5}{4}}$ gesetzt werden kann¹⁰⁰⁾. Bei Berücksichtigung der Strahlung nach dem *Stefan-Boltzmann'schen* Gesetz ergiebt sich für den Gesamtbetrag der äusseren Wärmeleitung, wenn T und T_0 die absoluten Temperaturen der Oberfläche und der Umgebung sind,

$$\sigma(T^4 - T_0^4) + \eta(T - T_0)^{\frac{5}{4}}.$$

Experimentell lässt sich die Konvektion durch hinreichendes Evakuieren der Umgebung beseitigen. Der Betrag der übrig bleibenden Leitung und Strahlung kann dann für gegebene Räume berechnet werden.

Aus einer Kugel vom Radius R und der absoluten Temperatur T gelangt zu einer umgebenden konzentrischen Hohlkugel vom Radius R_0 und der Temperatur T_0 in der Zeiteinheit durch Leitung die Wärmemenge

$$Q_L = 4\pi\nu \frac{R R_0}{R_0 - R} (T - T_0)$$

98) *A. Oberbeck*, Ann. Phys. Chem. 7 (1879), p. 271.

99) *L. Lorenz*, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 582.

100) *Dulong* und *Petit* (Ann. chim. phys. 7 (1817), p. 225 u. 337) hatten experimentell eine ähnliche Formel mit dem Exponenten 1,23 gefunden.

und durch Strahlung

$$Q_s = 4\pi\sigma R^2 (T^4 - T_0^4).$$

Für die Längeneinheit eines Cylinders in einem umgebenden Hohlzylinder betragen die entsprechenden Mengen

$$Q_L = \frac{2\pi\kappa(T - T_0)}{\log \frac{R_0}{R}} \quad \text{und} \quad Q_s = 2\pi\sigma R(T^4 - T_0^4).$$

Bei abnehmendem Radius R verschwindet Q_s schneller als Q_L . Sehr kleine Körper in luftverdünnter Umgebung verlieren also ihre Wärme vornehmlich durch Leitung¹⁰¹⁾, sehr grosse durch Strahlung. Als Zahlenwerte kann man annehmen: für σ nach den absoluten Messungen von Kurlbaum¹⁰²⁾ bei einer Oberfläche, deren Reflexionsvermögen r beträgt, $\sigma = (1 - r) 1,28 \cdot 10^{-12} \frac{\text{gr. cal}}{\text{cm}^2 \text{sec}}$ und für κ bei Luft von der Temperatur u° Cels. $\kappa = 50 \cdot 10^{-6} (1 + 0,002 u) \frac{\text{gr. cal}}{\text{cm sec} \times \text{Grad}}$.

22. Methode von Angström (1861)¹⁰³⁾. Die erste Methode, welche keinen stationären Zustand, sondern die zeitliche Änderung der Temperaturverteilung benutzt, röhrt von Angström her. Ein langer Stab in einer Umgebung von der Temperatur 0 wird an einem Ende ($x = 0$) periodisch erwärmt und abgekühlt (Periodendauer T). Der Vorgang wird dargestellt durch das Integral der Gleichung (IX)

$$(XI) \qquad u = \sum_{n=0}^{\infty} A_n e^{-\alpha_n x} \cos \left(\frac{2n\pi t}{T} - \beta_n x + \gamma_n \right),$$

wo die α_n und β_n aus den Gleichungen

$$(XII) \qquad \alpha_n \beta_n = \frac{n\pi}{kT}; \quad \alpha_n^2 - \beta_n^2 = \frac{h}{k}$$

zu berechnen und die A_n und γ_n von dem zeitlichen Ablauf der dem einen Ende zugeführten Erwärmung abhängen.

Für zwei Stellen (x und $x + l$) wird der Temperaturverlauf als Funktion der Zeit beobachtet und als Kosinusreihe mit der Periode T dargestellt:

101) Hiernach lässt sich erwarten, dass die von Schleiermacher u. a. benutzte Methode, die Wärmeleitung eines Gases aus der Temperatur und dem Energieverbrauch eines elektrisch erwärmten Drahtes zu finden, bei Anwendung sehr dünner Drähte bis zu relativ hohen Temperaturen brauchbar bleibt.

102) F. Kurlbaum, Ann. Phys. Chem. 65 (1898), p. 753.

103) A. J. Angström, Ann. Phys. Chem. 114 (1861), p. 513; 123 (1864), p. 628.

$$u(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos \left(\frac{2n\pi t}{T} + b_n \right),$$

$$u(x+l) = \sum_{n=0}^{\infty} a'_n \cos \left(\frac{2n\pi t}{T} + b'_n \right).$$

Für die so gefundenen Koeffizienten a, b, a', b' gelten, da die Reihen in der Form (XI) enthalten sein müssen, die Gleichungen

$$\frac{a_n}{a'_n} = e^{\alpha_n l}; \quad b_n - b'_n = \beta_n l.$$

Sind hieraus für irgend ein n die Werte α_n und β_n gefunden, so erhält man aus (XII) die Grössen h und k .

Eine Abänderung der *Angström'schen* Methode in der Weise, dass beide Stabenden abwechselnd erwärmt und abgekühlt werden, hat *Fr. Neumann* in seinen Vorlesungen gegeben und *H. Weber*¹⁰⁴⁾ durchgeführt. Hier ist jedoch die nicht zutreffende Annahme gemacht, dass die Endflächen durch Wasserspülung plötzlich auf eine andere Temperatur gebracht werden (vgl. Nr. 18), die bei *Angström* nicht zu Grunde gelegt ist.

Die Unabhängigkeit von unsicheren Voraussetzungen bildet einen wesentlichen Vorzug der *Angström'schen* Methode. Den Temperaturverlauf als Funktion der Zeit zu bestimmen ist mit Thermoelement, Spiegelgalvanometer und Chronograph, ev. photographisch, leicht und genau ausführbar. Bei der Berechnung können die harmonischen Analysatoren (s. II A 2, Nr. 60) gute Dienste leisten.

23. Methoden von Fr. Neumann (1862)¹⁰⁵⁾. Gute Leiter untersucht *Neumann* in Stabform. Der Stab wird an Fäden aufgehängt, an einem Ende erwärmt und dann sich selbst überlassen. Durch die Endflächen findet ebenso wie durch die Seitenflächen Ausstrahlung statt. Darnach treten zu Differentialgleichung (IX) die Grenzbedingungen:

$$\text{für } x = 0 \text{ ist } \kappa \frac{\partial u}{\partial x} = Hu,$$

$$\text{„ } x = l \text{ „ } \kappa \frac{\partial u}{\partial x} = -Hu.$$

Ein Integral, welches diesen Bedingungen genügt und sich einem beliebigen Anfangszustande anpassen lässt, ist (s. Nr. 5g)

$$u = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\beta_n t} \left(\cos \lambda_n x + \frac{b}{\lambda_n} \sin \lambda_n x \right),$$

104) *H. Weber*, Ann. Phys. Chem. 146 (1872), p. 257.

105) *F. Neumann*, Ann. chim. phys. 66 (1862), p. 183; *Kirchhoff*, Vorl., p. 35.

wo

$$(XIII) \quad b = \frac{H}{\pi}; \quad \beta_n = k \lambda_n^2 + h$$

ist und die λ_n aus der Gleichung

$$(XIV) \quad \operatorname{tg} \lambda_n l = \frac{2 \lambda_n b}{\lambda_n^2 - b^2}$$

berechnet werden. Dabei ist

$$0 < \lambda_1 l < \pi < \lambda_2 l < 2\pi \dots$$

Sind u_0 und u_l die Temperaturen in den beiden Endquerschnitten, so folgt

$$\frac{u_0 + u_l}{2} = A_1 e^{-\beta_1 t} + A_3 e^{-\beta_3 t} + \dots,$$

$$\frac{u_0 - u_l}{2} = A_2 e^{-\beta_2 t} + A_4 e^{-\beta_4 t} + \dots.$$

Die Reihen konvergieren so schnell, dass für nicht zu kleinen Zeiten das erste Glied ausreicht. Nun werden u_0 und u_l als Funktion der Zeit beobachtet, β_1 und β_2 berechnet, woraus nach den Gleichungen (XIII), (XIV) und (VII) h und k durch eine Näherungsmethode gefunden werden können. Dabei lässt sich (XIV) ersetzen durch

$$\operatorname{tg} \frac{\lambda_1 l}{2} = \frac{b}{\lambda_1} \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \frac{\lambda_2 l}{2} = -\frac{\lambda_2}{b}.$$

Die Rechnung gestaltet sich wesentlich einfacher, wenn die Temperatur außer an den Enden auch in der Mitte des Stabes beobachtet wird.

Die Ausdehnung der vorstehenden Methode auf einen ringförmigen Körper ist gleichfalls von *Neumann* gegeben¹⁰⁶⁾ und von *H. F. Weber*¹⁰⁷⁾ unter Annahme linearer Abhängigkeit der Koeffizienten von der Temperatur durchgeführt.

Für schlechte Leiter benutzt *Neumann* Kugel- oder Würfelform¹⁰⁸⁾. Der Leiter wird mit konstanter oder nahe konstanter Anfangstemperatur in eine Umgebung von anderer Temperatur gebracht, mit welcher er gemäß der Grenzbedingung (V) Wärme austauscht. Ist der Leiter eine Kugel vom Radius c , so wird die Temperatur als Funktion der Zeit durch eine Reihe dargestellt (vgl. Nr. 8)

$$u = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-k \lambda_n^2 t} \frac{\sin \lambda_n r}{r},$$

wo die λ_n Wurzeln der Gleichung

106) *G. Kirchhoff*, Vorl., p. 38.

107) *H. F. Weber*, Berl. Ber. 1880, p. 457.

108) Vgl. *H. Hecht*, Diss. Königsberg 1903.

$$\lambda c = \left(1 - \frac{Hc}{\pi}\right) \operatorname{tg} \lambda c$$

sind. Für nicht zu kleine Zeiten genügt das erste Glied

$$u = A_1 e^{-k\lambda_1^2 t} \frac{\sin \lambda_1 r}{r}.$$

Bei einem Würfel von der Kantenlänge l hat man (vgl. Nr. 7 c)
 $u = \{ \sum A_n e^{-k\lambda_n^2 t} \cos \lambda_n x \} \{ \sum A_n e^{-k\lambda_n^2 t} \cos \lambda_n y \} \{ \sum A_n e^{-k\lambda_n^2 t} \cos \lambda_n z \},$
wo die λ_n aus der Gleichung

$$\lambda \operatorname{tg} \frac{\lambda l}{2} = \frac{H}{\pi}$$

zu berechnen sind. Wiederum ist für nicht zu kleine Zeiten das erste Glied ausreichend

$$u = A_1 e^{-3k\lambda_1^2 t} \cos \lambda_1 x \cos \lambda_1 y \cos \lambda_1 z.$$

Beobachtet man die Temperatur an zwei Stellen und zu zwei Zeiten, so lässt sich A_1 und λ_1 eliminieren und k berechnen.

Die letzte *Neumann'sche* Methode erfordert ebenso wie die von *Despretz* eine sorgfältige experimentelle Definition der äusseren Wärmeleitung.

24. Methode von Kirchhoff und Hansemann (1879)¹⁰⁹⁾. Ausgangspunkt der Methode ist das folgende in Nr. 6a behandelte ideale Problem der Wärmeleitung: Ein unendlich ausgedehnter durch die Ebene $x = 0$ begrenzter Leiter von der Temperatur 0 erfährt eine Störung des Temperaturlgleichgewichtes, indem in der Grenzebene plötzlich die Temperatur 1 erzeugt und erhalten wird. Diesem Problem entspricht die Lösung der Differentialgleichung (IV) (vgl. Nr. 5 i)

$$u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-q^2} dq.$$

Lässt sich das Problem experimentell verwirklichen, so kann man die an irgend einer Stelle x zu den Zeiten t beobachteten Temperaturen u durch die obige Funktion darstellen, den Parameter $\frac{x}{2\sqrt{k}t}$ entnehmen und daraus das Temperaturleitvermögen k berechnen¹¹⁰⁾.

109) *G. Kirchhoff* und *G. Hansemann*, Berl. Ber. 20. Nov. 1879 und 12. Mai 1881; Ann. Phys. Chem. 9 (1880), p. 1; 13 (1881), p. 406; *Kirchhoff*, Ges. Abh., p. 495 und Nachtrag, p. 1.

110) Wegen der Tabellen des Integrals $\int_q^{\infty} e^{-q^2} dq$ s. Ann. 46. Über die Art der Berechnung vgl. Nr. 26 c.

Kirchhoff und *Hansemann* benutzten, um den Einfluss der äusseren Wärmeleitung herabzudrücken, als Versuchskörper einen Würfel von 14 cm Kantenlänge, der zu Anfang die gleich Null gesetzte Temperatur der Umgebung besass. Die eine Seite wurde der plötzlichen Temperaturänderung unterworfen, für die anderen Seiten gilt die Oberflächenbedingung (V). Die zugehörige Lösung der Differentialgleichung (IV) kann man sich als Reihe nach Potenzen von h entwickelt denken. *Kirchhoff* und *Hansemann* beschränkten sich auf die beiden ersten Glieder, setzten also

$$u = U_0 + h U_1.$$

U_0 ist die Lösung ohne Rücksicht auf äussere Wärmeleitung und hängt nur von der einen Koordinate x ab. Man erhält U_0 durch eine Superposition von Lösungen des idealen Problems nach der Spiegelungsmethode (vgl. Nr. 6)

$$\cdot \quad U_0 = U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) + U\left(\frac{2l-x}{2\sqrt{kt}}\right) - U\left(\frac{2l+x}{2\sqrt{kt}}\right) - U\left(\frac{4l-x}{2\sqrt{kt}}\right) + \dots,$$

wobei

$$\cdot \quad U(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda$$

gesetzt ist. U_1 wird in Näherung durch ein System von Reihen dargestellt. Mittels der Ausdrücke für U_0 und U_1 wird ein beobachteter Temperaturverlauf $u = f(t)$ auf den Fall des idealen Problems reduziert und aus der Darstellung $f(t)_{\text{red}} = U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right)$ der Koeffizient k berechnet.

Die vorausgesetzte Grenzbedingung einer plötzlichen Temperaturänderung der Grenzfläche suchten *Kirchhoff* und *Hansemann* durch Anspritzen mit Wasser zu verwirklichen, überzeugten sich aber, dass dies nicht gelang, und führten dann als Temperatur der Grenzfläche $C + \varphi(t)$ in die Rechnung ein, indem sie $\varphi(t)$ als klein gegen die Konstante C annahmen. Durch Hinzufügen einer Beobachtungsreihe in einem der Grenzfläche nahe gelegenen Punkte wurde $\varphi(t)$ eliminiert.

Im allgemeinen genügt freilich die Annahme, dass $\varphi(t)$ klein sei, dem wirklichen Vorgang an der Grenzfläche nicht (vgl. Nr. 18 und 21).

25. Methode von L. Lorenz (1881)¹¹¹⁾. Lorenz gründete seine Methode nicht auf ein explicites Integral der Wärmeleitungsgleichung, sondern führte an dem untersuchten Stabe experimentell eine mecha-

111) L. Lorenz, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 422 u. 582.

nische Quadratur derselben aus, indem er eine grosse Anzahl von Thermoelementen verwandte. Das untersuchte Stück des Stabes werde in n Teile von der Länge l zerlegt gedacht; ferner werde die Gleichung (IX) mit dx multipliziert und an ihr die doppelte Integration

$$\int_0^{(n-1)l} dx \int_x^{x+l} f(x) dx$$

ausgeführt. Benutzt man dabei, dass für eine beliebige Funktion $f(x)$

$$\int_0^{(n-1)l} dx \int_x^{x+l} f(x) dx = l^2 \{f(l) + f(2l) + \dots + f((n-1)l)\}$$

$$+ \frac{1}{12} l^2 \{f(0) - f(l) - f((n-1)l) + f(nl)\} + \dots,$$

oder auch

$$= l^2 \{f(\frac{11}{12}l) + f(2l) + \dots + f((n-2)l) + f((n-\frac{11}{12})l)\} + \dots$$

ist, und setzt

$$\Sigma = u_{\frac{11}{12}l} + u_{2l} + \dots + u_{(n-2)l} + u_{(n-\frac{11}{12})l},$$

$$\Delta = u_0 - u_l - u_{(n-1)l} + u_{nl},$$

wo u_a die Temperatur im Querschnitt $x = a$, so erhält man

$$l^2 \frac{d\Sigma}{dt} = k\Delta - hl^2 \Sigma.$$

Σ und Δ sind durch geeignete Kombination von Thermoelementen direkt messbar. Nun führt man zwei verschiedene Vorgänge herbei, indem man zunächst die Stange von einem Ende aus erwärmt und dann mit der Erwärmung aufhört, sodass im ersten Teil Σ wächst und im zweiten die früheren Werte rückwärts durchläuft, während Δ nach Aufhören der Erwärmung bald in einen sehr kleinen Wert Δ' übergeht. Für den ersten Vorgang gilt die letzte Gleichung; für den zweiten folgt ebenso

$$l^2 \frac{d\Sigma'}{dt} = k\Delta' - hl^2 \Sigma'$$

und durch Subtraktion für je zwei Werte $\Sigma = \Sigma'$

$$l^2 \left(\frac{d\Sigma}{dt} - \frac{d\Sigma'}{dt} \right) = k(\Delta - \Delta'),$$

woraus k berechnet wird.

Lorenz bildete die Methode noch weiter aus, indem er die Abhängigkeit der Koeffizienten von der Temperatur berücksichtigte. Die Erwärmung des Stabes leitete er so, dass Δ während der Beobachtung konstant blieb.

112) Die Formel ergibt sich, wenn $f(x)$ in jedem der Intervalle $(0, l)$ $(l, 2l)$ \dots $((n-2)l, (n-1)l)$ mittels Differenzenreihen durch die in I D 3 (Art. Bauschinger, Interpolation) Gl. (5) gegebene Interpolationsformel dargestellt und die Integration ausgeführt wird.

26. Methoden aus dem Berliner physikalischen Institut (1898—1903). In dem von *Warburg* geleiteten physikalischen Institut der Berliner Universität sind in einer Reihe von Arbeiten¹¹³⁾ zwei Methoden entwickelt, welche beide darauf beruhen, dass das ursprüngliche Temperaturgleichgewicht eines stabförmigen Leiters von einer Endfläche aus plötzlich gestört wird. Die erste Methode, welche von *Schulze* in Angriff genommen und von *Grüneisen* fortgeführt wurde, schliesst sich direkt an die von *Kirchhoff* und *Hansemann* an einem Würfel vorgenommenen Versuche an, indem die Temperaturänderung der Endfläche ebenso wie dort durch Wasserspülung bewirkt wurde. Bei der zweiten, von *Giebe* bei der Temperatur der flüssigen Luft durchgeführten Methode geschah diese Temperaturänderung nach dem Vorgange von *Grüneisen* durch Bestrahlung mit einem glühenden Platinblech.

Um von einer mangelhaften Definition der Temperaturstörung unabhängig zu werden, wurde bei diesen Methoden folgendes Verfahren eingeschlagen. Man beobachtete den Temperaturverlauf nicht nur, wie sonst genügen würde, in einem, sondern in zwei Querschnitten. Kennt man nun irgend ein Integral der Differentialgleichung (IX), welches beide Beobachtungen darstellt, so ist dies jedenfalls die richtige Lösung, aus der das Wärmeleitvermögen berechnet werden kann. Die eigentlichen Grenzbedingungen an der Endfläche $x = 0$ wurden nur dazu benutzt, eine geeignete mathematische Form für das Integral zu erhalten. Durch geeignete Wahl der verfügbaren Konstanten wurde dann diese schon angenähert richtige Lösung den Beobachtungen angepasst. Die Form des Integrals ist bei beiden Methoden entsprechend den Grenzbedingungen verschieden.

a. Bespülung der Endfläche mit einem Wasserstrahl.

Die in Wirklichkeit nicht ganz zutreffende Grenzbedingung, dass für $x = 0$ $u = C$ ist¹¹⁴⁾, liefert zu (IX) das Integral

$$u = \frac{1}{2} C \left\{ e^{x\sqrt{\frac{h}{k}}} U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}} + \sqrt{ht}\right) + e^{-x\sqrt{\frac{h}{k}}} U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}} - \sqrt{ht}\right) \right\},$$

wo, wie früher,

113) *F. A. Schulze*, Ann. Phys. Chem. 66 (1898), p. 207; *F. Grüneisen*, Ann. Phys. 3 (1900), p. 43; *E. Giebe*, Diss. Berlin 1903, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1903, p. 60.

114) Über die Ersetzung dieser Grenzbedingung durch eine andere vgl. Nr. 21.

$$U(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\lambda} e^{-\lambda^2} d\lambda$$

gesetzt ist. Dies Integral lässt sich nach Potenzen von h entwickeln, was bei Beschränkung auf die erste Potenz ergibt

$$(XV) \quad u = C \cdot U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) \left[1 - \varphi\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) x^2 \frac{h}{k} \right],$$

mit

$$\varphi(\lambda) = \frac{\frac{e^{-\lambda^2}}{2\lambda} - \int_{-\lambda}^{\infty} e^{-t^2} dt}{2 \int_{-\lambda}^{\infty} e^{-t^2} dt}.$$

Die Lösung bleibt ein Integral der Differentialgleichung (IX), wenn zwei willkürliche Konstanten ξ und τ eingeführt werden, indem man x durch $x + \xi$ und t durch $t + \tau$ ersetzt. Diese beiden Konstanten hat man zur Verfügung, um die Formel den Beobachtungen anzupassen.

b. Bestrahlung der Endfläche mit einem glühenden Platinblech.

Sehr viel exakter, als sich die Grenzbedingung der vorigen Methode verwirklichen lässt, kann man bei Bestrahlung der Endfläche mit einem glühenden Platinblech den wirklichen Grenzvorgang mit der mathematischen Form in Übereinstimmung bringen, indem man annimmt, dass der Endfläche des Stabes durch die Bestrahlung eine zeitlich konstante Wärmemenge zugeführt wird. Darnach erhält man zu Gleichung (IX) die Grenzbedingungen

$$\text{für } t = 0 \text{ ist } u = 0,$$

$$\text{für } x = 0 \text{ ist } \frac{\partial u}{\partial x} = -C$$

und dazu das Integral

$$u = \frac{C}{2\sqrt{\frac{h}{k}}} \left\{ e^{-x\sqrt{\frac{h}{k}}} U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}} - \sqrt{ht}\right) - e^{x\sqrt{\frac{h}{k}}} U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}} + \sqrt{ht}\right) \right\},$$

oder nach Potenzen von h entwickelt

$$(XVI) \quad u = Cx J\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) \left[1 - \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) x^2 \frac{h}{k} \right],$$

wo

$$J(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{e^{-\lambda^2}}{2\lambda} - \int_{\lambda}^{\infty} e^{-z^2} dz \right\}$$

und

$$\psi(\lambda) = \frac{1}{6} \left(\frac{e^{-\lambda^2}}{2\lambda^3 \sqrt{\pi J(\lambda)}} \right) - 1.$$

Wenn es erforderlich ist, kann ebenso wie bei der vorigen Methode durch Einführung zweier Konstanten ξ und τ die Lösung dem wirklichen Vorgange besser angepasst werden.

c. Berechnung der nach diesen Methoden angestellten Versuche.

Wenn der Temperaturverlauf in zwei Querschnitten x_1 und x_2 beobachtet und durch eine Hülfsmessung, etwa nach der Despretz'schen Methode, der Wert von $\frac{h}{k}$ gefunden ist, werden zunächst die beobachteten Temperaturen u nach den Formeln (XV) bzw. (XVI) durch Division mit dem in [] stehenden Faktor auf den idealen Fall ohne äussere Wärmeleitung reduziert, wozu Näherungswerte von k und ev. ξ und τ ausreichen. Die so erhaltenen verbesserten Temperaturen, die mit ϑ bezeichnet seien, müssen als Funktion der Zeit durch die Formel

$$(XVII) \quad \vartheta(t) = CU \left(\frac{x + \xi}{2\sqrt{k(t + \tau)}} \right)$$

bzw.

$$(XVIII) \quad \vartheta(t) = C(x + \xi) J \left(\frac{x + \xi}{2\sqrt{k(t + \tau)}} \right)$$

dargestellt werden, indem man τ und der Grösse

$$\gamma = \frac{x + \xi}{\sqrt{k}}$$

einen passenden Zahlenwert giebt. Aus zwei Wertepaaren (x_1, γ_1) und (x_2, γ_2) erhält man das Resultat

$$k = \left(\frac{x_2 - x_1}{\gamma_2 - \gamma_1} \right)^2.$$

Das Auffinden des Parameters γ geschieht zweckmässig auf folgende Weise. Man zeichnet zunächst auf Koordinatenpapier die Kurve aus der bekannten mathematischen Funktion $\log U(z)$ bzw. $\log J(z)$ als Ordinate zu $\log \frac{1}{z^2}$ als Abscisse, welche zur Berechnung aller nach der Methode angestellten Versuche benutzt wird. Sodann trägt man aus den (wegen der äusseren Wärmeleitung reduzierten) Beobachtungen die Werte $\log \vartheta$ als Ordinate zu $\log(t + \tau)$ als Abscisse auf Paus-

papier in dasselbe Koordinatensystem ein, ev. für mehrere Werte τ , von denen der passendste ausgewählt wird. Durch Parallelverschieben des Pauspapiers müssen die beiden Kurven zur Deckung gebracht werden können, und die Verschiebung in Richtung der Abscissenaxe liefert den Wert $\log \frac{\gamma^2}{4}$. Nach den Formeln (XVII) und (XVIII) ist nämlich

$$z = \frac{x + \xi}{2\sqrt{k(t + \tau)}} = \frac{\gamma}{2\sqrt{t + \tau}},$$

also

$$\log \frac{1}{z^2} = \log(t + \tau) - \log \frac{\gamma^2}{4}.$$

27. Isothermen-Methode von Voigt (1897)¹¹⁵⁾. Eine Wärmeströmung durchsetze die Grenzfläche zweier Körper mit dem Wärmeleitvermögen κ_1 und κ_2 . Die äussere Oberfläche sei normal zur Grenzfläche. Bedeuten dann φ_1 und φ_2 die Winkel zwischen den Isothermen auf der Oberfläche und der Grenzlinie, so folgt aus den Stetigkeitsbedingungen (VIII) für jede Art der Strömung, also unabhängig von der äusseren Wärmeleitung,

$$(XIX) \quad \kappa_1 : \kappa_2 = \operatorname{tg} \varphi_1 : \operatorname{tg} \varphi_2.$$

Kann man die Isothermen sichtbar machen¹¹⁶⁾, so liefert die Messung der Winkel φ das Verhältnis κ_1/κ_2 . Bei logarithmischem Variieren folgt aus (XIX)

$$\frac{\delta(\kappa_1/\kappa_2)}{\kappa_1/\kappa_2} = \frac{2\delta\varphi_1}{\sin 2\varphi_1} - \frac{2\delta\varphi_2}{\sin 2\varphi_2}.$$

Darnach üben Messfehler den geringsten Einfluss, wenn die Winkel φ nahe an 45° gebracht sind.

28. Wärmeleitung in Krystallen. Allgemeines. Anstatt einer einzigen Konstanten, wie bei isotropen Körpern, ist in krystallinischen Medien die Grösse und Richtung der drei aufeinander senkrechten Hauptleitfähigkeiten zu bestimmen. Doch sind hiermit die Aufgaben der Messung noch nicht erschöpft. Die drei Hauptleitfähigkeiten genügen zwar zur Lösung aller die Temperaturverteilung betreffenden Probleme, aber die Richtung des Wärmeflusses bleibt unbekannt. In (Nr. 4) ist gezeigt, dass der den Wärmefluss darstellende Vektor im allgemeinen ausser einem von den Hauptleitfähigkeiten abhängenden

115) *W. Voigt*, Gött. Nachr. (1897), p. 184; Ann. Phys. Chem. 64 (1898), p. 95.

116) Mittel dazu sind die Schmelzkurven an Überzügen mit geeigneten Substanzen (Wachs-Terpentingemische, oder die bei 45° erstarrende Elaidinsäure), ferner thermoskopische Substanzen, die bei bestimmten Temperaturen einen Farbenwechsel zeigen (die Doppelsalze Jodsilber-Jodquecksilber bei 45° , Jodkupfer-Jodquecksilber bei 70°), endlich Behauchen und Bestreuen mit Lykoperdonium.

noch einen rotatorischen Bestandteil enthält, welcher beim Aufstellen der für die Temperaturverteilung geltenden Differentialgleichung fortfällt. Daher lässt sich die Frage nach der Existenz rotatorischer Wärmeströmungen durch Temperaturbeobachtung allein nicht entscheiden. Man muss ausserdem auf irgend einem anderen Wege über die Richtung der Wärmeströmung Kenntnis erlangen.

29. Methode von H. de Séarmont (1847)¹¹⁷⁾. Nachdem von *Duhamel* die Theorie der Wärmeleitung in Krystallen begründet war, wurde zum ersten Mal von *H. de Séarmont* die Verschiedenheit der Leitfähigkeit in verschiedenen Richtungen experimentell gezeigt. Er erwärmt dünne Krystallplatten von der Mitte aus (z. B. mittels eines hindurchgesteckten Drahtes) und beobachtete an einer auf die Oberfläche gebrachten Wachsschicht die Schmelzkurve, welche eine Isotherme darstellt. Er bekam ellipsenförmige Kurven. Von *Duhamel* (1847) und *Stokes* (1851) wurde die Theorie der *Séarmont'schen* Versuche entwickelt. Darnach sind bei sehr dünnen und grossen Krystallplatten die Isothermen in der That Ellipsen, deren Axen sich wie die Wurzeln aus den Leitfähigkeiten verhalten. Es lässt sich also nach der *Séarmont'schen* Methode sowohl das Verhältnis als die Lage der drei Hauptleitfähigkeiten zwar nur mit geringer Genauigkeit, aber in einfacher und anschaulicher Weise bestimmen.

30. Methode von Voigt (1896)¹¹⁸⁾. Die Messung des Verhältnisses der Hauptleitfähigkeiten und auch eine Untersuchung der rotatorischen Eigenschaften gestattet die von *W. Voigt* angegebene Methode, welche freilich eine thermische Symmetriebene am Krystall als bekannt voraussetzt. *Voigt* benutzt eine Wärmeströmung von bekannter Richtung. Um eine solche zu erhalten, stellt man nach ihm einen künstlichen Zwillingskrystall her, indem man eine rechteckige Platte durch einen parallel zu einer Kante geführten Schnitt halbiert, die eine Hälfte um 180° um die Normale zu jenem Schnitt dreht und die beiden Teile wieder zusammenkittet. Dann wird der Schnitt eine Symmetriebene der Platte, sodass bei symmetrischer Anordnung die Wärmeströmung in der Nähe des Schnittes diesem parallel verlaufen muss. Auf der Platte werden Isothermen nach dem Schmelzkurvenverfahren hergestellt.

Es sei zunächst ein Krystall ohne rotatorische Eigenschaften vorausgesetzt. Das Koordinatensystem x, y, z falle mit den Haupt-

117) *H. de Séarmont*, Par. C. R. 25 (1847), p. 459 u. 707; Ann. chim. phys. 21 (1847), p. 457 u. 32 (1848), p. 179; Ann. Phys. Chem. 73—75 (1848).

118) *W. Voigt*, Gölt. Nachr. (1896), p. 236; Ann. Phys. Chem. 60 (1897), p. 350.

leitfähigkeitsaxen zusammen, die z -Axe sei normal zu der bekannten Symmetrieebene. Das Koordinatensystem ξ, η, ζ sei um den Winkel φ um die gemeinsame z -Axe gegen das vorige gedreht. Die Wärmeströmungskomponenten in der Symmetrieebene sind im ersten Koordinatensystem

$$\mathfrak{D}_x = -\kappa_1 \frac{\partial u}{\partial x}; \quad \mathfrak{D}_y = -\kappa_2 \frac{\partial u}{\partial y}$$

und im zweiten

$$\mathfrak{D}_\xi = -\kappa_{11} \frac{\partial u}{\partial \xi} - \kappa_{12} \frac{\partial u}{\partial \eta}; \quad \mathfrak{D}_\eta = -\kappa_{22} \frac{\partial u}{\partial \eta} - \kappa_{12} \frac{\partial u}{\partial \xi},$$

wo

$$(XX) \quad \begin{cases} \kappa_{11} = \kappa_1 \cos^2 \varphi + \kappa_2 \sin^2 \varphi \\ \kappa_{22} = \kappa_1 \sin^2 \varphi + \kappa_2 \cos^2 \varphi \\ \kappa_{12} = (\kappa_2 - \kappa_1) \sin \varphi \cos \varphi. \end{cases}$$

Wird nun eine Wärmeströmung erzeugt, die keine Komponente nach der ξ -Axe besitzt, so gilt

$$0 = -\kappa_{11} \frac{\partial u}{\partial \xi} - \kappa_{12} \frac{\partial u}{\partial \eta}.$$

Dieser Strömung entspricht eine Isotherme, deren durch Messung zu findender Neigungswinkel α gegen die ξ -Axe die Tangente

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial u}{\partial \xi} / \frac{\partial u}{\partial \eta} = -\frac{\kappa_{12}}{\kappa_{11}}$$

hat. Für eine Strömung ohne Komponente nach der η -Axe findet man an einer zweiten Platte ebenso

$$\operatorname{tg} \beta = -\frac{\kappa_{12}}{\kappa_{22}}$$

und aus beiden Gleichungen mittels (XX) das Verhältnis κ_1/κ_2 und den Winkel φ .

Für die Gültigkeit der obigen Formeln ist es einerlei, ob an dem Zustandekommen der benutzten Wärmeströmung äussere Wärmeleitung oder das Schmelzen des Überzuges beteiligt ist oder nicht.

Was das Erkennen etwaiger rotatorischer Qualitäten betrifft, so sei hier nur folgendes bemerkt. Sind keine solchen vorhanden, so wird, falls man $\varphi = 0$ macht, auch $\alpha = 0$, während bei Existenz rotatorischer Eigenschaften an der Schnittlinie ein Knick im Verlauf der Isotherme vorhanden sein muss. Die Versuche zur Auffindung (Soret und Voigt¹¹⁹) haben bisher stets ein negatives Resultat gehabt.

31. Messungsergebnisse. Um mit Hilfe der hier entwickelten formalen Theorie ein anschauliches Bild von den in der Natur vorkommenden Wärmeleitungsvorgängen zu gewinnen, ist es erforderlich,

119) W. Voigt, Gött. Nachr. (1903), p. 87.

die absolute Grösse der in den Gleichungen auftretenden, jedem Stoff eigentümlichen Konstanten α und k zu kennen. Einige Werte sollen hier zusammengestellt werden¹²⁰⁾.

Die Einheit des Wärmeleitvermögens α lässt sich nicht in das C. G. S.-System einordnen, weil ihre Definition (vgl. I) die ausserhalb des Systems stehende Temperatur enthält. Gebräuchlich ist es, die Temperatur nach Graden der Celsiusskala zu rechnen und ausserdem als Einheit der Wärmemenge die Wasser-Grammkalorie (vgl. Art. 3, Nr. 2) zu benutzen. Dann erhält die Einheit von α die Form $\left[\frac{\text{gr cal}}{\text{cm sec} \times \text{Grad}} \right]$. Wird die Wärmemenge in absoluten Arbeitseinheiten (Erg.) gemessen, so lautet die Einheit $\left[\frac{\text{cm gr}}{\text{sec}^3 \text{Grad}} \right]$. Der Zahlenwert von α wird dabei $4,18 \cdot 10^7$ mal grösser. Die Einheit des Temperaturleitvermögens ist im C. G. S.-System enthalten und lautet $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$.

Wärmeleitvermögen und Temperaturleitvermögen einiger Substanzen bei Zimmertemperatur.

Substanz	Bemerkungen	Wärmeleitvermögen α	Temperaturleitvermögen k
		$\left[\frac{\text{gr cal}}{\text{cm sec Grad}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$
Silber	rein	1,00	1,74
Kupfer	"	0,92	1,14
Gold	"	0,70	1,17
"	mit 0,2 Proc. Fe u. Cu	0,43	0,71
Zink	rein	0,26	0,40
Cadmium	"	0,22	0,47
Platin	"	0,166	0,24
Eisen	technische Sorten	0,14 bis 0,17	0,16 bis 0,20
Stahl	"	0,06 bis 0,12	0,06 bis 0,13
Zinn	rein	0,145	0,38
Blei	"	0,083	0,24
Wismut	"	0,018	0,07
Marmor	weiss	0,005	0,009
Glas	verschiedene Sorten	0,0015 bis 0,0025	0,003 bis 0,005
Schwefel		0,0006	0,0017
Wasser		0,0013	0,0013
Öl	verschiedene Sorten	0,0003 bis 0,0004	0,0007 bis 0,0010
Wasserstoff		0,00032	
Luft		0,00005	

120) Ausführliche Angaben finden sich in den Handbüchern der Experimentalphysik und in den „Physikalisch-Chemischen Tabellen“ von Landolt und Börnstein.

Über die Beziehung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen zur elektrischen Leitfähigkeit sind einige Näherungsgesetze bekannt. Wiedemann und Franz¹²¹⁾ fanden das erste derartige Gesetz, welches besagt, dass beide Leitvermögen bei verschiedenen Metallen proportional sind. Das zweite Gesetz wurde von L. Lorenz¹²²⁾ gefunden und ergänzt jenes dahin, dass die Proportionalitätskonstante der absoluten Temperatur proportional ist (vgl. in diesem Bande Art. Diesselhorst, Beziehungen der elektrischen Strömung zu Wärme und Magnetismus). Für reine Metalle (mit Ausnahme von Wismut) gelten beide Gesetze ziemlich nahe. Bei allen Ausnahmen, insbesondere Legierungen ist stets das Verhältnis des Wärmeleitvermögens zum elektrischen Leitvermögen grösser, als bei den reinen Metallen.

Ferner scheinen die Sätze, welche Matthiessen¹²³⁾ für die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen aufgestellt hat, auch für die Wärmeleitfähigkeit zu gelten¹²⁴⁾. Hiernach würden Legierungen, welche nur die Metalle „Zink, Zinn, Blei, Cadmium“ enthalten, die Wärme im Verhältnis der Volumina leiten, alle anderen Legierungen schlechter als diesem Verhältnis entspricht. Wie stark der Einfluss selbst sehr geringer Beimengungen sein kann, zeigen die Zahlen für das reine und unreine Gold in der Tabelle.

Eine Abhängigkeit des Wärmeleitvermögens von der Temperatur (zwischen 0° und 100°) ist bei den reinen Metallen mit Ausnahme des Wismuts, das bei steigender Temperatur schlechter leitend wird, kaum merklich. Die Leitfähigkeit der Legierungen nimmt mit der Temperatur zu. Das unreine Gold der Tabelle ändert sein Leitvermögen pro Grad um 0,0012, das reine um 0,0000 des Betrages. Bei anderen Legierungen sind Temperaturkoeffizienten bis etwa 0,003 gefunden.

121) G. Wiedemann und R. Franz, Ann. Phys. Chem. 89 (1853), p. 530.

122) L. Lorentz, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 599.

123) A. Matthiessen, Ann. Phys. Chem. 110 (1860), p. 190.

124) F. A. Schulze, Ann. Phys. 9 (1902), p. 555.