**5. Zur Berechnung
der molekularen Dimensionen;
von H. Sirk.**

Wie in der kinetischen Gastheorie gezeigt wird, ist die absolute Anzahl der Molekeln im mm^3 Gas

$$N = \frac{1}{320 L^3 x^2},$$

wo L die mittlere freie Weglänge in Millimetern und x der Raumerfüllungskoeffizient ist. Nach dem Gesetz von Avogadro ist nun für alle Gase N unter gleichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur sehr nahe gleich groß. Es muß daher unter diesen Bedingungen für alle Gase

$$L^3 x^2 = \text{konst.}^1)$$

sein, was im folgenden geprüft werden soll.

Diese Beziehung deckt sich ihrem Inhalte nach mit der von Dorn²⁾ gegebenen, unter dem Namen des Satzes vom gleichen molekularen Wegvolumen bekannten Relation. Dieser Satz sagt unter Annahme der Gültigkeit des Gesetzes von Avogadro aus, daß

$$\sigma \sqrt{L} = \text{konst.},$$

wo der Molekulardurchmesser $\sigma = 8,5 x L^*$ ist. Dieser Wert, in die Dornsche Relation eingesetzt, gibt

$$x L \sqrt{L} = L^{3/2} x = \text{konst.},$$

was sich mit der Beziehung $L^3 x^2 = \text{konst.}$ deckt. Dorn prüfte seine Beziehung, indem er den Raumerfüllungskoeffizienten auf einem später zu erwähnenden Wege aus der Dielektrizitätskonstante berechnet, und findet die Relation bei acht Gasen bestätigt.

1) Vgl. W. Nernst, Theoret. Chem. 5. Aufl. p. 429.

2) E. Dorn, Wied. Ann. 13. p. 380. 1881.

*) Vgl. W. Nernst, Theoret. Chem. 5. Aufl. p. 428.

Rechnungsmethode.

In der folgenden Tabelle sind nun die Werte für $L^3 \alpha^2 \cdot 10^{20}$ für 37 Stoffe berechnet. Zur Bestimmung der Größe von L , der mittleren freien Weglänge, wurden, um die Untersuchung möglichst zu verbreitern und die einzelnen Werte möglichst gut untereinander vergleichbar zu machen, nur die aus Transpirationsversuchen berechneten Werte verwendet. Sie wurden für viele Gase aus dem Werke von O. E. Meyer¹⁾ entnommen, wo sie für den Druck von 1 Atm. und die Temperatur von 0° C. angeführt sind. Waren dort, wie oft, zwei verschiedene Beobachtungen angegeben (Messungen von Graham und Obermeyer), so wurden beide Werte zur Berechnung verwendet und aus den erhaltenen Resultaten das Mittel genommen. Der von Graham erhaltene Wert für Äthylen wurde jedoch beiseite gelassen, da sein kleiner Betrag auf eine größere Verunreinigung durch Äther hinweist, während Obermeyer Vorsichtsmaßregeln angewandt hat, um sein Gas von dieser Verunreinigung zu befreien. Die in dem Werke von O. E. Meyer nicht enthaltenen Werte der Weglänge wurden aus den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen, und zwar wurden die Messungen von L. Meyer und Schumann²⁾ und Steudl³⁾ verwendet. Waren die Transpirationsversuche bei höherer Temperatur als 0° gemacht worden, so wurden die in den erwähnten Tabellen enthaltenen nach der von Winkelmann⁴⁾ gegebenen Formel auf 0° umgerechneten Werte verwendet, so daß sämtliche Weglängen auf die Temperatur von 0° C. und den Druck von 760 mm bezogen sind. L wurde, in Millimetern ausgedrückt, für die weitere Rechnung verwendet. Bei jedem Stoffe sind die verwendeten Werte von $L \cdot 10^6$ in der zweiten Kolonne von Tab. I angeführt. Wurden bei einem Stoffe zwei Werte von L verwendet, so ist der Mittelwert angegeben. Bei He wurde der von H. Schulze⁵⁾ angegebene Wert verwendet.

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. 2. Aufl. p. 192 und p. 193.

2) L. Meyer u. O. Schumann, Wied. Ann. 13. p. 1. 1881.

3) V. Steudl, Wied. Ann. 16. p. 386. 1882.

4) A. Winkelmann, Wied. Ann. 26. p. 31. 1885.

5) H. Schulze, Ann. d. Phys. 6. p. 304. 1901.

Der Raumerfüllungskoeffizient x wurde ebenfalls auf die Temperatur von 0°C. und 760 mm Druck bezogen. Zu seiner Berechnung wurde die ursprünglich von Loschmidt¹⁾ in seiner epochemachenden Arbeit verwendete, jetzt nur mehr historisch wichtige Methode beiseite gelassen und drei verschiedene Wege verwendet.

Erstens wurde zur Ermittlung von x die van der Waals'sche Zustandsgleichung benützt. Nach der ursprünglichen Fassung der Theorie van der Waals beträgt die Konstante b der Zustandsgleichung das Vierfache des von den Molekeln eingenommenen Raumes. Es ist also $x = b/4$ angenommen und b der von Guye²⁾ veröffentlichten Zusammenstellung der Werte a und b der Zustandsgleichung aus der dort (p. 519) angegebenen Tab. I entnommen, wo die Werte dieser GröÙe aus den kritischen Daten berechnet und mit dem Volumen von 0°C. und 1 Atm. Druck als Einheit angegeben sind. Waren aus verschiedenen Beobachtungen der kritischen Daten dort für ein Gas zwei Werte von b abgeleitet, so wurden sie beide in der angegebenen Weise verwendet und dann das Mittel der Resultate genommen. Bei Äthylen, dessen Wert in der angegebenen Zusammenstellung fehlt, wurde der von van der Waals angegebene Wert von b benützt.³⁾ Die aus dem so erhaltenen Werte von x berechneten Werte von $L^3 x^2 \cdot 10^{20}$ sind in der folgenden Tabelle unter Kolonne A zusammengestellt.

Die übrigen zwei Wege⁴⁾ ergeben sich aus der Theorie von Clausius-Mosotti über die Konstitution der Dielektrika. Aus ihr ergibt sich $x = \frac{K-1}{K+2}$, wo K die Dielektrizitätskonstante ist, unter der Annahme, daß die Molekeln des betreffenden Dielektrikums leitende Kugeln seien. Die Werte von K wurden den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. Es wurden die Messungen von Boltzmann verwendet, die für 0° und 760 mm Druck angegeben sind, bei CCl_4 wurde der von Bädeker angegebene Wert benützt. Die Raumerfüllung wurde hier zuerst für die Temperatur der

1) J. Loschmidt, Wiener Sitzungsber. 52. 2. p. 395. 1865.

2) Ph. Guye, Arch. Genève (4) 90. p. 519. 1900.

3) Vgl. van der Waals, Kontinuität. 2. Aufl. p. 146.

4) Vgl. F. Exner, Wiener Sitzungsber. 91. 2. p. 850. 1885.

Messung der Dielektrizitätskonstante ermittelt und dann auf 0° und 760 mm Druck umgerechnet unter der Annahme, daß sich der Stoff wie ein ideales Gas verhalte. Bei den übrigen Stoffen, wo die Maxwellsche Beziehung nicht gilt, wurde die Dielektrizitätskonstante nicht verwertet. Die so berechneten Werte von $L^3 x^2 \cdot 10^{20}$ sind unter Kolonne *C* angeführt.

Setzt man in der eben gegebenen Formel für den Raumerfüllungskoeffizienten nach der elektromagnetischen Lichttheorie $K = n^2$, so ergibt sich $x = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$. Die Werte des Brechungsindex n sind aus der Zusammenstellung von Brühl¹⁾, wo sie für 0° C. und 760 mm Druck umgerechnet sind, angeführt. Es wurden hierbei für Gase die Messungen von Mascart verwendet mit Ausnahme von C_2H_5Cl , wo die Bestimmung von Dulong benutzt wurde (vgl. Brühl, l. c. p. 20). Bei Dämpfen (von $T_c = 508$ an) wurden die Messungen von Prytz und Lorentz verwendet. Nur bei Argon und Helium wurden die in den Tabellen von Landolt-Börnstein angegebenen Werte verwendet. Von einer Umrechnung der meist auf die *D*-Linie sich beziehenden Werte des Brechungsindex auf Licht von unendlich langer Wellenlänge, für welches die Beziehung $K = n^2$ exakt gilt, wurde abgesehen, da der sehr kleine Betrag der Dispersion bei Gasen wegen der Unsicherheit der Messungen des Brechungsindex nicht in Betracht kommt. Die mit dem so erhaltenen Werte des Raumerfüllungskoeffizienten x berechneten Werte von $L^3 x^2 \cdot 10^{20}$ sind unter Kolonne *B* angeführt.

Die Resultate der Werte für $L^3 x^2 \cdot 10^{20}$ sind bei den verschiedenen Stoffen in der Reihenfolge ihrer kritischen Temperaturen angeführt. Diese sind der erwähnten Zusammenstellung von Guye entnommen und unter T_c angegeben.

Diskussion der Resultate.

Vergleichen wir zunächst die Resultate in Kolonne *A* mit denen in Kolonne *B*. Wir sehen, daß die Werte von $L^3 x^2 \cdot 10^{20}$ in Kolonne *A* ausnahmslos größer sind als in Kolonne *B*, also bei den Werten, wo der Raumerfüllungskoeffi-

1) J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. 7. p. 25. 1891; vgl. F. Exner, Wiener Sitzungsber. 91. 2. p. 850. 1885.

Tabelle.

Substanz	$L \cdot 10^6$	T_c	A	B	C
He	276	—	—	1,8	—
H	180	38	28,2	5,0	4,4
N	95	127	15,8	3,4	—
CO	64	133	14,7	4,0	4,3
Ar	99	152	11,2	3,5	—
O	101	155	12,6	3,4	—
NO	94	180	7,0	3,3	—
CH ₄	80	191	8,2	4,3	4,9
C ₂ H ₄	52	282	4,4	3,2	2,7
CO ₂	64	304	6,0	2,3	2,5
N ₂ O	63	309	5,8	2,9	3,6
HCl	71	325	7,0	3,2	—
H ₂ S	60	373	5,0	3,6	—
C ₂ N ₂	40	397	3,5	1,9	—
(CH ₃) ₂ O	41	403	4,6	2,4	—
NH ₃	71	404	5,8	2,2	—
CH ₃ Cl	44	415	3,7	2,9	—
SO ₂	47	425	4,1	2,3	—
C ₂ H ₅ Cl	36	456	4,5	2,2	—
C ₂ H ₅ O ₂ (CH ₃)	39	507	9,9	3,7	—
CHO ₂ (C ₂ H ₅)	40	508	5,8	4,1	—
CH ₃ (OH)	50	513	7,2	1,7	—
C ₄ H ₉ (OH)	42	517	6,8	2,5	—
C ₂ H ₅ O ₂ (C ₂ H ₅)	33	523	9,5	4,0	—
C ₃ H ₇ O ₂ (CH ₃)	32	530	8,3	3,2	—
C ₃ H ₇ (OH)	33	537	6,1	—	—
CHO ₂ (C ₃ H ₇)	33	538	9,1	—	—
i. C ₄ H ₉ O ₂ (CH ₃)	28	541	8,0	—	—
C ₃ H ₅ O ₂ (C ₂ H ₅)	24	546	5,5	—	—
C ₂ H ₅ O ₂ (C ₃ H ₇)	28	549	8,7	—	—
CCl ₄	31	556	6,4	4,2	5,9
C ₂ H ₅ Br	43	—	—	5,3	—
C ₃ H ₄ Cl ₂	33	—	—	2,9	—
CH ₃ .CHCl ₂	36	—	—	4,1	—
C ₃ H ₅ J	35	—	—	5,0	—
CHCl ₃	37	—	—	4,6	—
C ₃ H ₇ J	29	—	—	3,5	—

zient unter den Voraussetzungen der kinetischen Gastheorie aus der Zustandsgleichung gewonnen wurde, größer als bei den Werten, wo er auf optischem Wege berechnet wurde. Es

hat dies seinen Grund darin, daß bei dieser Art der Berechnung die Raumerfüllung scheinbar kleiner ist als bei Verwendung der Zustandsgleichung. Bei Beurteilung der p. 894 geforderten Konstanz des Produktes $L^3 x^2$ ist zu beachten, daß es durch die Fehler der Bestimmungen von L und x wegen der hohen Potenzen, mit denen diese Größen in die Rechnung eingehen, sehr stark beeinflusst wird; infolgedessen weichen auch bei demselben Stoffe die aus verschiedenen Messungen berechneten Werte von $L^3 x^2$ stark voneinander ab. So z. B. findet man, je nachdem man L nach Obermayer oder nach Graham mit zwei verschiedenen Werten von b aus der erwähnten Tabelle von Guye zur Berechnung von $L^3 x^2 \cdot 10^{20}$ verwendet für:

H	29,1	27,1		
N	16,6	16,1	14,4	13,9
CO	15,9	15,1	14,4	13,7
N ₂ O	6,6	6,1	5,4	5,0

Wir sehen so, daß die Abnahme mit dem Ansteigen der kritischen Temperatur, welche die Größe $L^3 x^2$ in Kolonne A wenigstens bei den ersten 13 Stoffen zeigt, nicht durch die Fehler der Messungen der in die Rechnung eingehenden Größen bedingt werden kann; wohl aber die unregelmäßigen Schwankungen, die diese Größe außer dieser Abnahme noch zeigt, denn diese bleiben in denselben Grenzen wie die Abweichungen der für denselben Stoff aus verschiedenen Messungen berechneten Werte von $L^3 x^2 \cdot 10^{20}$.

Prüfen wir in derselben Weise die Zahlen von Kolonne B. Wenn wir für L dieselben Werte wie früher verwenden und die Raumerfüllung entweder aus den Messungen des Brechungsindex von Dulong oder von Mascart verwenden, so erhalten wir für:

H ₂	4,9	5,2	4,9	5,2
O ₂	3,4	3,3	3,4	3,2
CO	4,1	3,8	4,5	4,1

Es scheint also, daß die Schwankungen der Zahlen von Kolonne B nicht ausschließlich durch zufällige Fehler der Messungen bedingt werden. Soweit sich bei der Unsicherheit der in die Rechnung eingehenden Versuchsdaten feststellen läßt, sind die Werte von $L^3 x^2 \cdot 10^{20}$ in der Kolonne B bei

Gasen mit hochzusammengesetzten Molekeln ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, SO_2 , NH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$) kleiner als wie bei Stoffen mit einfacheren Molekeln. Auffallend erscheint in dieser Hinsicht aber der abnorm kleine Wert 1,8 bei He. Man könnte erwarten, daß das mit seiner Einatomigkeit zusammenhängt. Allein der große Wert von 3,5 für das gleichfalls einatomige Ar läßt uns vermuten, daß jener abnorme kleine Wert durch die gerade hier sehr wahrscheinlichen Meßfehler bedingt wird. Trotz dieser großen, aber unregelmäßigen Schwankungen dieser der absoluten Anzahl der Molekeln im Kubikmillimeter Gas umgekehrt proportionalen Größe sehen wir, daß die Beziehung $L^3 x^2 = \text{konst.}$ sich in der Kolonne *B* ausspricht. Jene starken Abweichungen der einzelnen Werte untereinander erklären sich durch die großen Schwierigkeiten, mit denen sowohl die theoretischen Erwägungen, die zur obigen Formel für *N* führten, als auch durch die Unsicherheit, mit der die Größen *L* und *x* behaftet sind. Denn bei ihrer Herleitung aus experimentell gemessenen Daten (vgl. p. 895—897) wurden auch gewisse vereinfachende Voraussetzungen gemacht, die in der Natur nicht zutreffen, wie z. B. die Annahme kugelförmiger Molekeln, und außerdem ist die Messung der zur Berechnung notwendigen Größen, der inneren Reibung der Gase und Dämpfe und des bei diesen Stoffen nur wenig von 1 verschiedenen Brechungsindex mit großen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft.

Betrachten wir nun den Umstand, daß der Wert von $L^3 x^2 \cdot 10^{20}$ in Kolonne *A* mit steigender kritischer Temperatur des betreffenden Stoffes abnimmt, während wir in Kolonne *B* nur unregelmäßige Schwankungen sehen. Da in den beiden Kolonnen dieselben Werte von *L* verwendet wurden, so liegt die Ursache der Schwankungen in *x*. Es scheint also nach dem vorhergehenden, daß die Werte des Raumerfüllungskoeffizienten für gleiche Bedingungen der Temperatur und des Druckes, wie sie aus der Zustandsgleichung berechnet wurden, gegenüber den wahren Werten um so größer erscheinen, je tiefer die kritische Temperatur des betreffenden Stoffes ist.

Ph. Guye¹⁾ hat nun in seinen 1890 erschienenen Arbeiten

1) Ph. Guye, Arch. d. sciences phys. et nat. Genève 23. 1898; Sur l'équation de M. van der Waals p. 200; Coefficient critique et la constitution moléculaire des corps p. 204.

eine Vergleichung des aus der Zustandsgleichung ermittelten Wertes des Raumerfüllungskoeffizienten mit dem auf optischem Wege ermittelten durchgeführt. Er berechnete einerseits den

$$\text{kritischen Koeffizienten} = \frac{\text{kritische Temperatur}}{\text{kritischer Druck}},$$

welcher, wie er ausführt, der Größe b der Zustandsgleichung von van der Waals (bezogen auf das Gasvolumen bei 0° C. und 760 mm Druck als Einheit) nahe proportional ist. Andererseits ist die Molekularrefraktion ein Maß des von den Molekeln tatsächlich eingenommenen Raumes, also in Anbetracht des Avogadroschen Gesetzes auch des Raumerfüllungskoeffizienten. Es muß daher der kritische Koeffizient proportional der Molekularrefraktion sein. Guye prüft diese Folgerung, indem er das Verhältnis

$$f = \frac{\text{Molekularrefraktion}}{\text{kritischer Koeffizient}}$$

berechnet und findet es für die meisten untersuchten Stoffe nahe = 1,8. Bei O, CO und N war hingegen f auffallend kleiner, und zwar war es für

N	1,1
O	1,3
CO	1,4

Dies zeigt also im Einklang mit dem vorhergehenden, daß die Raumerfüllung, welche aus der Zustandsgleichung berechnet wird, bei diesen Gasen zu groß ist. Die beiden anderen Gase, bei denen dieser Umstand nach meinen Rechnungen auch sehr auffallend ist, Ar und H, hat Guye noch nicht untersucht. In einer späteren Arbeit¹⁾ berechnet er den kritischen Koeffizienten für diese Gase und daraus finden wir für f bei

Ar	1,3
H	1,0

Wir sehen also bei Ar, dessen kritische Temperatur nahe bei der des O liegt, denselben Wert von f wie bei diesem Stoffe, und bei H, dessen kritische Temperatur die niedrigste ist, den kleinsten Wert. Es kann dies so gedeutet werden, daß der nach van der Waals berechnete Raumerfüllungskoeffizient

1) Ph. Guye, Arch. de science phys. et nat. Genève 9. p. 528. 1900.

gegenüber dem auf optischem Wege hergeleiteten um so größer erscheint, je tiefer die kritische Temperatur ist. Guye selbst konnte sich jene drei Abweichungen (bei O, N, CO) in keiner Weise erklären. Er vermutete, daß sie daher rühren, daß gerade bei diesen Gasen die Molekularrefraktion weit oberhalb des kritischen Punktes gemessen wurde und vielleicht nicht bis zu so tiefer Temperatur konstant bleibe. Allein, da wir in der Tabelle sahen, daß die mit auf optischem Wege ermittelten Werten von x berechneten Produkte $L^2 x^2$ wohl eine angenäherte Konstanz ergaben, die unter Annahme der van der Waalsschen Zustandsgleichung berechneten aber nicht, so müssen wir annehmen, daß hier die Ursache der Abweichungen in dem Umstande zu suchen ist, daß van der Waals Zustandsgleichung nur eine Annäherung darstellt.

Um so auffallender muß es daher erscheinen, daß das in Rede stehende Abnehmen der Größe $L^3 x^2$ mit der kritischen Temperatur des betreffenden Stoffes Hand in Hand geht mit den Abweichungen von der Regel von Trouton¹⁾, die sich aus der Zustandsgleichung von van der Waals ebenso, wie aus jeder anderen, die nicht mehr wie drei individuelle Konstante enthält, ableiten läßt. Nach der Regel von Trouton soll bei übereinstimmenden Drucken $\lambda/T = \text{konst.}$, wo λ die molekulare Verdampfungswärme und T die betreffende Siedetemperatur ist. Ursprünglich fand man bei Substanzen von nicht allzu verschiedener Siedetemperatur eine Bestätigung des Gesetzes. „Eine genauere Prüfung unter Berücksichtigung von Substanzen mit sehr verschiedener Siedetemperatur zeigte jedoch, daß obiger Quotient keineswegs konstant ist, sondern ausgesprochen regelmäßig mit der Temperatur ansteigt“ (vgl. Nernst, l. c.).

In Kolonne C sind, wie erwähnt, Werte von $L^3 x^2 \cdot 10^{20}$ angeführt, wo x aus der Dielektrizitätskonstante berechnet ist, und zwar wurde hier die Berechnung nur für jene Stoffe angeführt, wo $K = n^2$. Wenn dies nicht zutrifft, so erhält man für $L^3 x^2 \cdot 10^{20}$ abnorm hohe Werte, z. B. für HCl: 26, NH₃: 175, die also sicherlich mit allen übrigen Werten in keiner Weise

1) Vgl. W. Nernst, Theoret. Chemie 5. Aufl. p. 328 oder Göttinger Nachr. Heft 1. 1906.

vergleichbar sind, während jene Werte, bei denen der auf optischem Wege berechnete Raumerfüllungskoeffizient verwendet wurde, nicht herausfallen. Es steht das auch damit im Zusammenhang, daß wohl der Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ bei ein und demselben Stoffe von der Temperatur, Dichte und Aggregatzustand nahezu unabhängig ist, die Größe $\frac{K - 1}{K + 2} \cdot \frac{1}{d}$ aber nicht.¹⁾ Es steht also dieser Ausdruck zum Volumen der Molekeln nicht in derselben nahen Beziehung wie jener. Wie Nernst vermutet¹⁾, kann das dadurch erklärt werden, daß die dielektrischen Polarisationen des Lichtes auf einen kleineren gut leitenden Kern des Molekels beschränkt bleiben, während die für sehr lange Wellen gemessene Refraktion, welche ja durch den Ausdruck $\frac{K - 1}{K + 2} \cdot \frac{1}{d}$ dargestellt wird, das Volumen des Kernes + einer schlecht leitenden Hülle mißt und infolgedessen zur hier in Betracht kommenden Raumerfüllung nicht in der gewünschten nahen Beziehung steht.

Berechnung der Größe $L^3 \cdot x^2$ auf anderem Wege.

Schließlich erübrigt es, noch verschiedene neuere Methoden, welche ebenfalls N die Anzahl der Molekeln in Kubikmillimeter Gas zu ermitteln gestatten, ohne jedoch in irgend einer Weise auf den Voraussetzungen der kinetischen Gastheorie zu fußen²⁾, zu erwenden, um aus der eingangs gegebenen Gleichung $L^3 x^2 \cdot 10^{20}$ zu berechnen. J. J. Thomson findet die Größe des elektrischen Elementarquantums $e = 3,4 \cdot 10^{-10}$ in elektrostatischen Einheiten, woraus $N = 3,6 \cdot 10^{16}$. Daraus berechnet sich $L^3 x^2 \cdot 10^{20} = 8,7$.

H. A. Wilson³⁾ findet nach einer etwas abweichenden Methode das elektrische Elementarquantum

$$e = 2 \cdot 10^{-10} \text{ bis } 4 \cdot 10^{-10},$$

woraus

$$N = 6 \cdot 10^{16} \quad ,, \quad 3 \cdot 10^{16},$$

woraus

$$L^3 x^2 \cdot 10^{20} = 5,1 \text{ bis } 10,4.$$

1) W. Nernst, Theoret. Chemie 5. Aufl. p. 317.

2) W. Nernst, l. c. p. 430.

3) H. A. Wilson, Phil. Mag. [5] p. 429. 1903.

Planck¹⁾ endlich findet aus seiner elektromagnetischen Theorie der Strahlung auf einem Wege, bei dem von experimentell gemessenen Daten nur die Strahlungskonstante eingeht, der also als der genaueste von allen angesehen werden muß, $N = 5,0 \cdot 10^{16}$, woraus $L^3 x^2 \cdot 10^{20} = 6,2$. Es ist merkwürdig, daß gerade der Weg, welcher zur Bestimmung unserer Größe am zuverlässigsten erscheint, Zahlenwerte ergibt, die etwas größer als die Werte von Kolonne *B* und auffallend kleiner sind als die in Kolonne *A* für Gase von sehr tiefer kritischer Temperatur berechneten Werte.

Im allgemeinen kann man aber sagen, daß man von dieser Übereinstimmung ebenso wie mit der Konstanz der Werte in Kolonne *B* befriedigt sein kann, in Anbetracht des Umstandes, daß die kinetische Gastheorie gewisse vereinfachende Voraussetzungen macht, welche in der Natur sicher nicht zutreffen, wie z. B. die Annahme kugelförmiger Molekeln, und andererseits die zufälligen Fehler der Messungen von sehr großem Einfluß auf die Größe $L^3 x^2$ sind.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Nernst, für die Anregung zu dieser Arbeit zu danken.

Berlin, Physik.-chem. Institut d. Universität.

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 4. p. 553. 1901.

(Eingegangen 22. Februar 1908.)