

*5. Folgerungen aus den Capillaritätserscheinungen;
von Albert Einstein.*

Bezeichnen wir mit γ diejenige Menge mechanischer Arbeit, welche wir der Flüssigkeit zuführen müssen, um die freie Oberfläche um die Einheit zu vergrössern, so ist γ nicht etwa die gesamte Energiezunahme des Systems, wie folgender Kreisprocess lehrt. Sei eine bestimmte Flüssigkeitsmenge vorliegend von der (absoluten) Temperatur T_1 und der Oberfläche O_1 . Wir vermehren nun isothermisch die Oberfläche O_1 auf O_2 , erhöhen die Temperatur auf T_2 (bei constanter Oberfläche), vermindern dann die Oberfläche auf O_1 und kühlen dann die Flüssigkeit wieder auf T_1 ab. Nimmt man nun an, dass dem Körper ausser der ihm vermöge seiner specifischen Wärme zukommenden keine andere Wärmemenge zugeführt wird, so ist bei dem Kreisprocess die Summe der dem Körper zugeführten Wärme gleich der Summe der ihm entnommenen. Es muss also nach dem Princip von der Erhaltung der Energie auch die Summe der zugeführten mechanischen Arbeiten gleich Null sein.

Es gilt also die Gleichung:

$$(O_2 - O_1)\gamma_1 - (O_2 - O_1)\gamma_1 = 0 \quad \text{oder} \quad \gamma_1 = \gamma_2.$$

Dies widerspricht aber der Erfahrung.

Es bleibt also nichts anderes übrig als anzunehmen, dass mit der Aenderung der Oberfläche auch ein Austausch der Wärme verbunden sei, und dass der Oberfläche eine eigene specifische Wärme zukomme. Bezeichnen wir also mit U die Energie, mit S die Entropie der Oberflächeneinheit der Flüssigkeit, mit s die specifische Wärme der Oberfläche, mit w_0 die zur Bildung der Oberflächeneinheit erforderliche Wärme in mechanischem Maass, so sind die Grössen:

$$dU = s \cdot O \cdot dT + \{\gamma + w_0\} dO$$

und

$$dS = \frac{s \cdot O \cdot dT}{T} + \frac{w_0}{T} dO$$

vollständige Differentiale. Es gelten also die Gleichungen:

$$\frac{\partial (s \cdot O)}{\partial O} = \frac{\partial (\gamma + w_0)}{\partial T},$$

$$\frac{\partial}{\partial O} \left(\frac{s \cdot O}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{w_0}{T} \right).$$

Aus diesen Gleichungen folgt:

$$\gamma + w_0 = \gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T}.$$

Dies aber ist die gesamte Energie, welche zur Bildung der Einheit der Oberfläche nötig ist.

Bilden wir noch:

$$\frac{d}{dT} (\gamma + w_0) = - T \frac{d^2 \gamma}{dT^2}.$$

Die Experimentaluntersuchungen haben nun ergeben, dass sich stets sehr nahe γ als lineare Function der Temperatur darstellen lässt, d. h.:

Die zur Bildung der Oberflächeneinheit einer Flüssigkeit nötige Energie ist unabhängig von der Temperatur.

Ebenso folgt:

$$s = \frac{d\gamma}{dT} + \frac{dw_0}{dT} = \frac{d\gamma}{dT} - \frac{d\gamma}{dT} - T \frac{d^2\gamma}{dT^2} = 0,$$

also: Der Oberfläche als solcher ist kein Wärmeinhalt zuzuschreiben, sondern die Energie der Oberfläche ist potentieller Natur. Man sieht schon jetzt, dass

$$\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$$

eine zu stöchiometrischen Untersuchungen sich geeignetere Grösse ist, als das bisher benutzte γ bei Siedetemperatur. Die Thatsache, dass die zur Bildung der Oberflächeneinheit erforderliche Energie kaum mit der Temperatur variirt, lehrt uns aber auch, dass die Configuration der Molecüle in der Oberflächenschicht mit der Temperatur nicht variiren wird (abgesehen von Aenderungen von der Grössenordnung der thermischen Ausdehnung).

Um nun für die Grösse

$$\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$$

eine stöchiometrische Beziehung aufzufinden, ging ich von den einfachsten Annahmen über die Natur der molecularen An-

ziehungskräfte aus, und prüfte deren Consequenzen auf ihre Uebereinstimmung mit dem Experiment hin. Ich liess mich dabei von der Analogie der Gravitationskräfte leiten:

Sei also das relative Potential zweier Molecüle von der Form:

$$P = P_{\infty} - c_1 \cdot c_2 \cdot \varphi(r),$$

wobei c eine für das betreffende Molecül charakteristische Constante ist, $\varphi(r)$ aber eine vom Wesen der Molecüle unabhängige Function ihrer Entfernung. Wir nehmen ferner an, dass

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n c_{\alpha} c_{\beta} \varphi(r_{\alpha, \beta})$$

der entsprechende Ausdruck für n Molecüle sei. Sind speciell alle Molecüle gleich beschaffen, so geht dieser Ausdruck in

$$\frac{1}{2} c^2 \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \varphi(r_{\alpha, \beta})$$

über. Wir machen ferner noch die Annahme, dass das Potential der Molecularkräfte ebenso gross sei, wie wenn die Materie homogen im Raume verteilt wäre; es ist dies allerdings eine Annahme, von der wir nur angenähert die Richtigkeit erwarten dürfen. Mit ihrer Hülfe verwandelt sich der obige Ausdruck in:

$$P = P_{\infty} - \frac{1}{2} c^2 N^2 \iint d\tau \cdot d\tau' \varphi(r_{d\tau, d\tau'}),$$

wobei N die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit ist. Ist das Molecül unserer Flüssigkeit aus mehreren Atomen zusammengesetzt, so soll analog wie bei den Gravitationskräften $c = \sum c_{\alpha}$ gesetzt werden können, wobei die c_{α} den Atomen der Elemente charakteristische Zahlen bedeuten. Setzt man noch $1/N = v$, wobei v das Molecularvolum bedeutet, so erhält man die endgültige Formel:

$$P = P_{\infty} - \frac{1}{2} \frac{(\sum c_{\alpha})^2}{v^2} \iint d\tau \cdot d\tau' \varphi(r_{d\tau, d\tau'}).$$

Setzen wir nun noch voraus, dass die Dichte der Flüssigkeit bis zu deren Oberfläche constant ist, was ja durch die Thatsache wahrscheinlich gemacht wird, dass die Energie der Oberfläche von der Temperatur unabhängig ist, so sind wir nun im stande die potentielle Energie der Volumeneinheit im

Inneren der Flüssigkeit und die der Flächeneinheit zu berechnen.

Setzen wir nämlich

$$\frac{1}{2} \int_{x=-\infty}^{+\infty} \int_{y=-\infty}^{+\infty} \int_{z=-\infty}^{+\infty} dx dy dz \cdot \varphi(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}) = K,$$

so ist die potentielle Energie der Volumeneinheit

$$P = P_{\infty} - K \frac{(\sum c_{\alpha})^2}{v^2}.$$

Denken wir uns eine Flüssigkeit vom Volumen V und von der Oberfläche S , so erhalten wir durch Integration

$$P = P_{\infty} - K \frac{(\sum c_{\alpha})^2}{v^2} \cdot V - K' \frac{(\sum c_{\alpha})^2}{v^2} \cdot O,$$

wobei die Constante K' bedeutet:

$$\int_{x'=0}^{x'=1} \int_{y'=0}^{y'=1} \int_{z'=0}^{z'=0} \int_{x=-\infty}^{x=\infty} \int_{y=-\infty}^{y=\infty} \int_{z=0}^{z=\infty} dx \cdot dy \cdot dz \cdot dx' \cdot dy' \cdot dz' \cdot \varphi \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}.$$

Da über φ nichts bekannt ist, bekommen wir natürlich keine Beziehung zwischen K und K' .

Dabei ist zunächst im Auge zu behalten, dass wir nicht wissen können, ob das Flüssigkeitsmolecül nicht die n -fache Masse des Gasmolecüles besitzt, doch folgt aus unserer Herleitung, dass dadurch unser Ausdruck der potentiellen Energie der Flüssigkeit nicht geändert wird. Für die potentielle Energie der Oberfläche bekommen wir, auf Grund der eben gemachten Annahme, den Ausdruck:

$$P = K' \frac{(\sum c_{\alpha})^2}{v^2} = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT},$$

oder

$$\sum c_{\alpha} = v \cdot \sqrt{\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}} \cdot \frac{1}{\sqrt{K'}}.$$

Da die rechts stehende Grösse für Siedetemperatur für viele Stoffe aus den Beobachtungen von R. Schiff berechenbar ist, so bekommen wir reichlichen Stoff zur Bestimmung der Grössen c_{α} . Ich entnahm das gesamte Material dem Buch

über Allgemeine Chemie von W. Ostwald. Ich gebe hier zunächst das Material an, mittels dessen ich das c_α für C, H, O nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete. In der mit $\sum c_{\alpha_{\text{ber.}}}$ überschriebenen Columne sind die $\sum c_\alpha$ angegeben, wie sie mit Hülfe der so gewonnenen c_α aus den chemischen Formeln sich ergeben. Isomere Verbindungen wurden zu einem Wert vereinigt, weil die ihnen zugehörigen Werte der linken Seite nur unbedeutend voneinander abwichen. Die Einheit wurde willkürlich gewählt, weil, da K' unbekannt ist, eine absolute Bestimmung der c_α nicht möglich ist.

Ich fand:

$$c_{\text{H}} = -1,6, \quad c_{\text{C}} = 55,0, \quad c_{\text{O}} = 46,8.$$

| Formel | $\sum c_\alpha$ | $\sum c_{\alpha_{\text{ber.}}}$ | Name der Verbindung |
|--------------------------------------|-----------------|---------------------------------|--------------------------------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ | 510 | 524 | Citronenterpen |
| CO_2H_2 | 140 | 145 | Ameisensäure |
| $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | 193 | 197 | Essigsäure |
| $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ | 250 | 249 | Propionsäure |
| $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ | 309 | 301 | Buttersäure und Isobuttersäure |
| $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ | 365 | 352 | Valeriansäure |
| $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ | 350 | 350 | Acetanhydrid |
| $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ | 505 | 501 | Aethyloxalat |
| $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ | 494 | 520 | Methylbenzoat |
| $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ | 553 | 562 | Aethylbenzoat |
| $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ | 471 | 454 | Acetessigäther |
| $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ | 422 | 419 | Anisol |
| $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ | 479 | 470 | Phenetol und Methylcresolat |
| $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ | 519 | 517 | Dimethylresorcin |
| $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ | 345 | 362 | Furfurol |
| $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ | 348 | 305 | Valeraldehyd |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ | 587 | 574 | Carvol |

Man sieht, dass die Abweichungen in fast allen Fällen die Versuchsfehler wohl kaum übersteigen und keinerlei Gesetzmässigkeit zeigen.

Hierauf berechnete ich gesondert die Werte für Cl, Br und J, welchen Bestimmungen natürlich eine geringere Sicherheit zukommt, und fand:

$$c_{\text{Cl}} = 60, \quad c_{\text{Br}} = 152, \quad c_{\text{J}} = 198.$$

Ich lasse nun in gleicher Weise wie oben das Material folgen:

| Formel | $\sum c_\alpha$ | $\sum c_{\alpha_{\text{per.}}}$ | Name der Verbindung |
|---------------|-----------------|---------------------------------|---------------------|
| C_6H_5Cl | 385 | 379 | Chlorbenzol |
| C_7H_7Cl | 438 | 434 | Chlortoluol |
| C_7H_7Cl | 450 | 434 | Benzylchlorid |
| C_3H_5OCl | 270 | 270 | Epichlorhydrin |
| C_2OHCl_3 | 358 | 335 | Chloral |
| C_7H_5OCl | 462 | 484 | Benzoylchlorid |
| $C_7H_6Cl_2$ | 492 | 495 | Benzylidenchlorid |
| Br_2 | 217 | 304 | Brom |
| C_2H_5Br | 251 | 254 | Aethylbromid |
| C_3H_7Br | 311 | 306 | Propylbromid |
| C_3H_7Br | 311 | 306 | Isopropylbromid |
| C_3H_5Br | 302 | 309 | Allylbromid |
| C_4H_9Br | 353 | 354 | Isobutylbromid |
| $C_5H_{11}Br$ | 425 | 410 | Isoamylbromid |
| C_6H_5Br | 411 | 474 | Brombenzol |
| C_7H_7Br | 421 | 526 | o-Bromtoluol |
| $C_2H_4Br_2$ | 345 | 409 | Aethylenbromid |
| $C_3H_6Br_2$ | 395 | 461 | Propylenbromid |
| C_2H_5J | 288 | 300 | Aethyljodid |
| C_3H_7J | 343 | 352 | Propyljodid |
| C_3H_7J | 357 | 352 | Isopropyljodid |
| C_3H_5J | 338 | 355 | Allyljodid |
| C_4H_9J | 428 | 403 | Isobutyljodid |
| $C_5H_{11}J$ | 464 | 455 | Isoamyljodid |

Es scheint mir, dass grössere Abweichungen von unserer Theorie bei solchen Stoffen eintreten, welche verhältnismässig grosse Molecularmaasse und kleines Molecularvolum haben.

Wir haben aus unseren Annahmen gefunden, dass die potentielle Energie der Volumeneinheit den Ausdruck besitzt:

$$P = P_\infty - K \frac{(\sum c_\alpha)^2}{v^2},$$

dabei bedeutet K eine bestimmte Grösse, welche wir aber nicht berechnen können, da es überhaupt erst durch die Wahl der c_α vollkommen definirt wird. Wir können daher $K = 1$ setzen und gewinnen so eine Definition für die absoluten Werte der c_α . Berücksichtigen wir dies von nun an, so erhalten wir für die Grösse des Potentials, welche dem Aequivalent (Molecül) zukommt, den Ausdruck:

$$P = P_\infty - K \frac{(\sum c_\alpha)^2}{v},$$

wobei natürlich P_∞ eine andere Constante bedeutet. Nun könnten wir aber das zweite Glied der rechten Seite dieser Gleichung der Differenz $D_m J - A v_a$ gleich setzen — wobei D_m die moleculare Verdampfungswärme (Dampfwärme \times Molecularmasse), J das mechanische Aequivalent der Calorie, A den Atmosphärendruck in absolutem Maass und v_a das Molecularvolum des Dampfes ist —, wenn die potentielle Energie des Dampfes Null wäre und wenn für Siedetemperatur der Inhalt an kinetischer Energie beim Uebergang vom flüssigen in den Gaszustand ungeändert bliebe. Die erste dieser Annahmen scheint mir unbedenklich. Da wir aber zu der letzteren Annahme keinen Grund haben, aber auch keine Möglichkeit die fragliche Grösse abzuschätzen, so bleibt uns nichts anderes übrig, als die obige Grösse selbst zur Rechnung zu benutzen.

In die erste Spalte der folgenden Tabelle habe ich die Grössen $\sqrt{D'_m \cdot v}$ im Wärmemaass eingetragen, wobei D'_m die um die äussere Verdampfungsarbeit (in Wärmemaass) verminderte Verdampfungswärme bedeutet. In die zweite setzte ich die Grössen $\sum c_a$, wie sie aus den Capillaritätsversuchen ermittelt sind; in der dritten finden sich die Quotienten beider Werte. Isomere Verbindungen sind wieder zu einer Zeile vereinigt.

| Name der Verbindung | Formel | $\sqrt{D'_m \cdot v}$ | $\sum c_{a_{\text{ber}}}$ | Quotient |
|---------------------|-------------------|-----------------------|---------------------------|----------|
| Isobutylpropionat | $C_7H_{14}O_2$ | 1157 | 456 | 2,54 |
| Isoamilacetat | „ | | | |
| Propylacetat | „ | | | |
| Isobutylisobutyrat | $C_8H_{16}O_2$ | 1257 | 510 | 2,47 |
| Propylvalerat | „ | | | |
| Isobutylbutyrat | „ | | | |
| Isoamylpropionat | „ | | | |
| Isoamylisobutyrat | $C_9H_{18}O_2$ | 1367 | 559 | 2,45 |
| Isobutylvalerat | „ | | | |
| Isoamylvalerat | $C_{10}H_{20}O_2$ | 1464 | 611 | 2,51 |
| Benzol | C_6H_6 | 795 | 310 | 2,57 |
| Toluol | C_7H_8 | 902 | 372 | 2,48 |
| Aethylbenzol | C_8H_{10} | 1005 | 424 | 2,37 |
| m-Xylol | „ | | | |
| Propylbenzol | C_9H_{12} | 1122 | 475 | 2,36 |
| Mesitylen | „ | | | |
| Cymol | $C_{10}H_{14}$ | 1213 | 527 | 2,30 |
| Aethylformiat | $C_8H_{16}O_2$ | 719 | 249 | 2,89 |
| Methylacetat | „ | | | |

| Name der Verbindung | Formel | $\sqrt{D'_m \cdot v}$ | $\sum c_{\alpha \text{ber.}}$ | Quotient |
|---------------------|----------------|-----------------------|-------------------------------|----------|
| Aethylacetat | $C_4H_8O_2$ | 837 | 301 | 2,78 |
| Methylpropionat | " | | | |
| Propylformiat | " | | | |
| Methylisobutytrat | $C_5H_{10}O_2$ | 882 | 353 | 2,50 |
| Isobutylformiat | " | | | |
| Aethylpropionat | " | | | |
| Propylacetat | " | | | |
| Methylbutytrat | " | | | |
| Aethylisobutytrat | $C_6H_{12}O_2$ | 971 | 405 | 2,40 |
| Methylvalerat | " | | | |
| Isobutylacetat | " | | | |
| Aethylbutytrat | " | | | |
| Propylpropionat | " | | | |
| Isoamylformiat | " | | | |

Trotzdem der in der fünften Columne eingetragene Quotient keineswegs eine Constante ist, sondern vielmehr deutlich von der Constitution der Stoffe abhängt, so können wir das vorliegende Material doch dazu benutzen, diejenige Zahl, wenigstens der Grössenordnung nach, zu ermitteln, mit der unsere c_α multiplicirt werden müssen, damit wir sie in der von uns gewählten absoluten Einheit erhalten. Der gesuchte Multipliator ergibt sich im Mittel:

$$2,51 \cdot \sqrt{4,17 \cdot 10^7} = 1,62 \cdot 10^4.$$

Da die vorhergehende Betrachtung zeigt, dass sich bei der Verdampfung die kinetischen Verhältnisse der Molecüle verändern (wenigstens wenn unser Ausdruck für die potentielle Energie richtig ist), unternahm ich es die absolute Grösse c_α noch auf eine andere Weise aufzusuchen. Dabei ging ich von der folgenden Idee aus:

Comprimirt man eine Flüssigkeit isothermisch und ändert sich dabei ihr Wärmeinhalt nicht, was wir nun voraussetzen wollen, so ist die bei der Compression entweichende Wärme gleich der Summe der Compressionsarbeit und der von den Molecularkräften geleisteten Arbeit. Wir können also letztere Arbeit berechnen, wenn wir die bei der Compression entweichende Wärmemenge eruiiren können. Dazu aber verhilft uns das Carnot'sche Princip.

Sei nämlich der Zustand der Flüssigkeit durch den Druck p in absoluten Einheiten und die absolute Temperatur T bestimmt; ist nun bei einer unendlich kleinen Zustandsänderung dQ die dem Körper zugeführte Wärme in absolutem Maass, dA die ihm zugeführte mechanische Arbeit, und setzen wir

$$\begin{aligned} dQ &= X dp + S \cdot dT, \\ dA &= -p \cdot dv = -p \left\{ \frac{\partial v}{\partial p} dp + \frac{\partial v}{\partial T} dT \right\} \\ &= p \cdot v \cdot \kappa dp - p \cdot v \cdot \alpha dT, \end{aligned}$$

so liefert uns die Bedingung, dass dQ/T und $dQ + dA$ vollständige Differentiale sein müssen, die Gleichungen

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{X}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{S}{T} \right)$$

und

$$\frac{\partial}{\partial T} (X + p\kappa) = \frac{\partial}{\partial p} (S - p\alpha)$$

hierbei bedeuten, wie man sieht, X die bei isothermischer Compression durch den Druck $p = 1$ dem Körper zugeführte Wärme in mechanischem Maass, S die specifische Wärme bei constantem Druck, κ den Compressibilitätscoefficienten, α den thermischen Ausdehnungcoefficienten. Aus diesen Gleichungen findet man:

$$X dp = -T \left\{ \alpha + p \frac{\partial \alpha}{\partial p} + p \frac{\partial \kappa}{\partial T} \right\} dp.$$

Nun ist daran zu erinnern, dass der Atmosphärendruck, unter dem sich unsere Körper gewöhnlich finden, für Compressionserscheinungen von Flüssigkeiten unbedenklich als unendlich klein zu betrachten ist; ebenso sind die Compressionen in unseren Experimenten sehr nahe proportional den angewandten Compressionskräften. Die Erscheinungen gehen also so vor sich, wie wenn die Compressionskräfte unendlich klein wären. Berücksichtigt man dies, so geht unsere Gleichung über in:

$$X \cdot dp = -T \cdot \alpha \cdot dp.$$

Wenden wir nun die Voraussetzung an, dass bei isothermischer Compression die kinetische Energie des Systems nicht geändert wird, so erhalten wir die Gleichung

$$X \cdot dp + \text{Compressionsarbeit} + \text{Arbeit der Molecularkräfte} = 0.$$

Ist P das Potential der Molecularkräfte, so ist die letzte Arbeit:

$$\frac{\partial P}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial p} \cdot dp.$$

Setzt man unseren Ausdruck für die Grösse des Potentials der Molecularkräfte hierin ein und berücksichtigt, dass die Compressionsarbeit von der Ordnung dp^2 ist, so erhält man bei Vernachlässigung dieser unendlich kleinen Grösse zweiter Ordnung

$$\frac{T_\alpha}{\alpha} = \frac{(\sum c_\alpha)^2}{v^2},$$

wobei α den Compressibilitätscoefficienten in absolutem Maasse bezeichnet. Wir erhalten so abermals ein Mittel, den gesuchten Proportionalitätscoefficienten für die Grössen c_α zu bestimmen. Die Grössen α und α für die Temperatur des Eises entnahm ich den Tabellen von Landolt und Börnstein. Man erhält so für den gesuchten Factor die Werte:

| | | | |
|-------------|-------------------|---------------|-------------------|
| Xylol | $1,71 \cdot 10^4$ | Aethylalkohol | $1,70 \cdot 10^4$ |
| Cymol | $1,71 \cdot 10^4$ | Methylalkohol | $1,74 \cdot 10^4$ |
| Terpentinöl | $1,73 \cdot 10^4$ | Propylalkohol | $1,82 \cdot 10^4$ |
| Aethyläther | $1,70 \cdot 10^4$ | Amylalkohol | $2,00 \cdot 10^4$ |

Zunächst ist zu bemerken, dass die beiden durch verschiedene Methoden erlangten Coefficienten recht befriedigend übereinstimmen, trotzdem sie aus ganz verschiedenen Phänomenen hergeleitet sind. Die letzte Tabelle zeigt sehr befriedigende Uebereinstimmung der Werte, nur die kohlenstoffreicheren Alkohole weichen ab. Es ist dies auch zu erwarten, denn aus den Abweichungen, welche die Alkohole von dem thermischen Ausdehnungsgesetz von Mendelejew und von dem stöchiometrischen Capillaritätsgesetz von R. Schiff zeigen, hat man schon früher geschlossen, dass bei diesen Verbindungen mit Temperaturänderungen Aenderungen der Grösse der Flüssigkeitsmolecüle verbunden sind. Es ist also auch zu erwarten, dass bei isothermischer Compression solche moleculare Veränderungen auftreten, sodass für solche Stoffe bei gleicher Temperatur der Wärmeinhalt Function des Volums sein wird.

Zusammenfassend können wir also sagen, dass sich unsere fundamentale Annahme bewährt hat: Jedem Atom entspricht

ein moleculares Anziehungsfeld, welches unabhängig von der Temperatur und unabhängig von der Art ist, wie das Atom mit anderen Atomen chemisch verbunden ist.

Schliesslich ist noch darauf hinzuweisen, dass mit steigendem Atomgewicht im allgemeinen auch die Constanten c_a steigen, doch nichts stets und nicht in proportionaler Art. Die Frage, ob und wie unsere Kräfte mit den Gravitationskräften verwandt sind, muss also noch vollkommen offen gelassen werden. Es ist auch hinzuzufügen, dass die Einführung der Function $\varphi(r)$, welche unabhängig von der Natur der Molecüle sein sollte, nur als Näherungsannahme aufzufassen ist, ebenso die Ersetzung der Summen durch Integrale; in der That scheint sich unsere Theorie für Stoffe von kleinem Atomvolum nicht zu bewähren, wie das Beispiel des Wassers darthut. Ueber diese Fragen sind erst von eingehenden Specialforschungen Aufschlüsse zu hoffen.

Zürich, den 13. December 1900.

(Eingegangen 16. December 1900.)