

8. *Abhandlungen über Zustandsgleichung;*  
*Abh. III: Modifizierte van der Waalssche*  
*Gleichung am Äthyloxyd geprüft;*  
*von A. Batschinski.*

§ 1. In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich die folgende Form der Zustandsgleichung vorgeschlagen:

$$(1) \quad p v = R T - \frac{\left(A - \frac{B}{v}\right) \left(\frac{v}{k} - 1\right)}{v^2 - s},$$

wo  $A, B, k, s$  gewisse Temperaturfunktionen sind. Die Formel war am Isopentan geprüft.

§ 2. Als ich versuchte, die obige Formel zum Äthyloxyd anzuwenden, der in einem ausgedehnteren Druckintervalle von Amagat<sup>2)</sup> und von Ramsay und Young<sup>3)</sup> untersucht worden war, so erwies sich die Gleichung (1) als unzulänglich. Es wurde z. B. nicht möglich, mit den nämlichen Werten von Konstanten den Gang der Isotherme 197—198° richtig wiederzugeben. Aus der Gleichung (1) folgt:

$$\frac{\frac{1}{k} - \frac{1}{v}}{R T - p v} = \frac{v^2 - s}{A v - B},$$

oder früheren<sup>4)</sup> Bezeichnungen gemäß:

$$(2) \quad \frac{1}{x} = \frac{v^2 - s}{A v - B}.$$

Es müßten also die in den Koordinatenachsen ( $1/x, v$ ) gezeichneten Isothermen hyperbolische Form haben; während

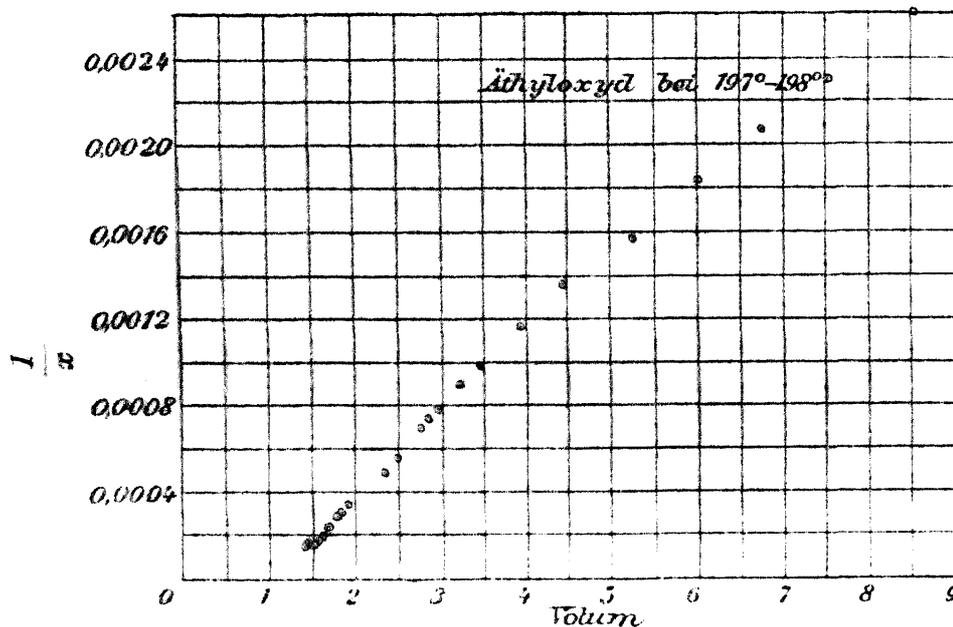
1) A. Batschinski, *Ann. d. Phys.* **19**. p. 310. 1906.

2) E. H. Amagat, *Ann. de chim. et phys.* **29**. p. 517. 1893.

3) W. Ramsay u. S. Young, *Phil. Trans.* **178 A**. p. 85. 1887.

4) A. Batschinski, *l. c.* p. 322.

man in der Tat (bei 197—198°) das in der Figur dargestellte Diagramm bekommt.<sup>1)</sup>



§ 3. Man ersieht, daß derjenige Teil der Kurve  $1/x = f(v)$ , welcher den kleineren Volumina und ziemlich hohen Drucken entspricht, als geradlinig aufgefaßt werden kann. Dasselbe findet auch bei großen Werten von  $v$  statt, mit der Formel (2) übereinstimmend. Dabei ist  $1/A$  der Winkelkoeffizient dieses letzteren geradlinigen Teiles. Es ist nun sehr auffallend, daß auch der erstere geradlinige Teil beinahe denselben Winkelkoeffizienten hat. Es kann somit als Isothermengleichung folgende Näherungsformel aufgestellt werden:

$$(3) \quad \frac{1}{x} = \frac{1}{A} (v - \lambda),$$

die nur bei den mittleren Volumina bedeutende Abweichungen geben wird.

§ 4. Es ist interessant, daß die van der Waals'sche Gleichung in eine der Formel (3) ähnliche umgeformt werden kann. Man hat namentlich:

1) Zur Konstruierung dieses Diagramms wurden die der Temperatur 197° entsprechenden Daten von Ramsay u. Young und die auf die Temperatur 198° sich beziehenden von Amagat benutzt.

$$p v = R T - \frac{a}{v} + \frac{b R T}{v - b},$$

$$p v = R T - \frac{a b}{v - b} \left( \frac{1}{b} - \frac{R T}{a} - \frac{1}{v} \right).$$

Nun ist (vgl. meine Abh. I, § 2):

$$\frac{1}{b} - \frac{R T}{a} = \frac{1}{k},$$

worin  $k$  das „orthometrische“ Volumen bezeichnet; also:

$$p v = R T - \frac{a b \left( \frac{1}{k} - \frac{1}{v} \right)}{v - b}$$

und

$$\frac{1}{x} = \frac{\frac{1}{k} - \frac{1}{v}}{R T - p v} = \frac{1}{a b} (v - b).$$

In bezug auf  $v$  und  $1/x$  als Koordinaten stellt diese Gleichung eine Gerade dar wie die Gleichung (3). Ich bezeichne daher die letztere als *modifizierte van der Waals'sche Isothermengleichung*.

§ 5. Die Isothermengleichung (3), welche in die Form

$$(4) \quad p v = R T - \frac{A \left( \frac{1}{k} - \frac{1}{v} \right)}{v - \lambda}$$

gebracht werden kann, enthält vier Konstanten, namentlich  $R T$ ,  $1/k$ ,  $A$  und  $\lambda$ . Die Berechnung von  $R T$  geschieht, wie folgt. Bei größeren Volumen (etwa  $v > 50$  ccm) können wir

$$p v = R T - \frac{\alpha}{v}$$

setzen, worin  $\alpha = A/k$  ist. Es wird also  $p v$  lineare Funktion von Dichte  $1/v$ . Aus den Beobachtungen von Ramsay und Young habe ich für verschiedene Isothermen die Werte von  $1/v$  und  $p v$  berechnet<sup>1)</sup> und die erhaltenen Zahlen in ein Koordinatensystem bez. als Abszissen und Ordinaten eingezeichnet. Dann wurden die geraden Linien gezogen, welche möglichst gut den Punkten anpaßten;  $R T$  ergibt sich als der Wert von Ordinate für  $1/v = 0$ . Es wurde bekommen:

1) Volume werden in Kubikzentimetern, Drucke in Metern Quecksilber gemessen.