

**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

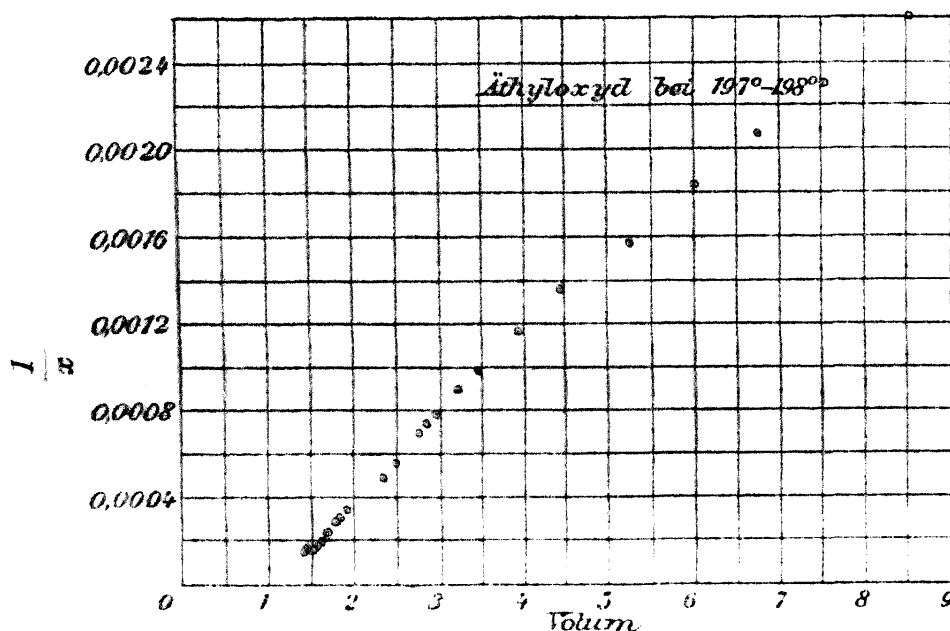
1) A. Batschinski, Ann. d. Phys. 19. p. 310. 1906.

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 Waalssche 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 Waalssche 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.