



VOORTPLANTINGSSNELHEID VAN  
HET GELUID IN ENKELE GASSEN BIJ  
LAGE TEMPERATUREN;  
SOORTELIJKE WARMTEN



J. A. VAN LAMMEREN

Universiteit Leiden

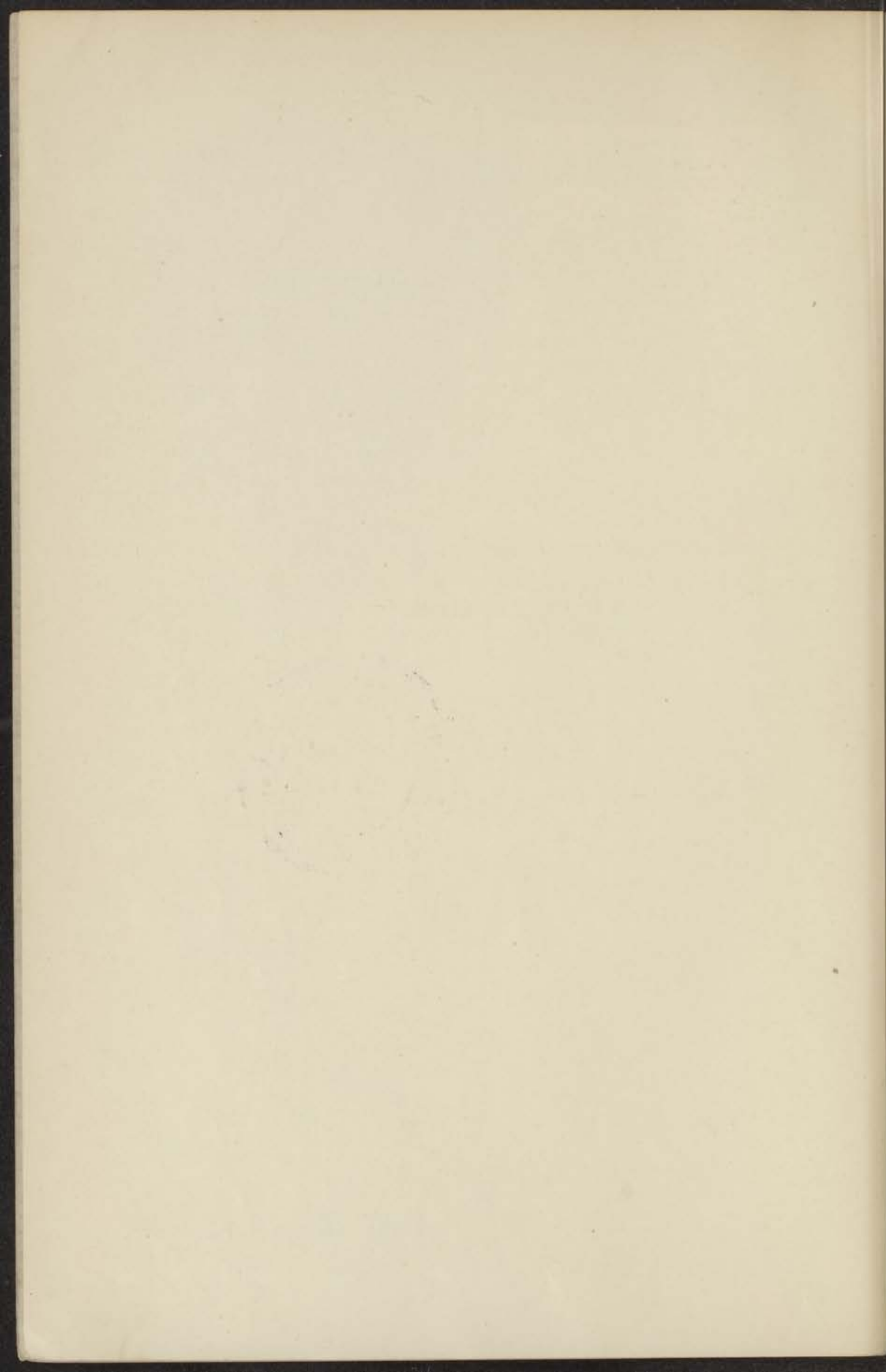


1 481 193 4

BIBLIOTHEEK  
CORLAELIUS LABORATORIA

Postbus 9502  
2300 RA LEIDEN  
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

kast dissertaties



VOORTPLANTINGSSNELHEID VAN HET GELUID  
IN ENKELE GASSEN BIJ LAGE TEMPERATUREN;  
SOORTELIJKE WARMTEN



THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
LIBRARY



VOORTPLANTINGSSNELHEID VAN  
HET GELUID IN ENKELE GASSEN BIJ  
LAGE TEMPERATUREN;  
SOORTELIJKE WARMTEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP  
GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS  
DR. W. VAN DER WOUDE, HOOGLEERAAR IN  
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,  
VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-  
KUNDE TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 29  
MAART 1935 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JOHANNUS ANTONIUS VAN LAMMEREN,

GEBOREN TE VOORBURG (Z.-H.)

AMSTERDAM — 1935

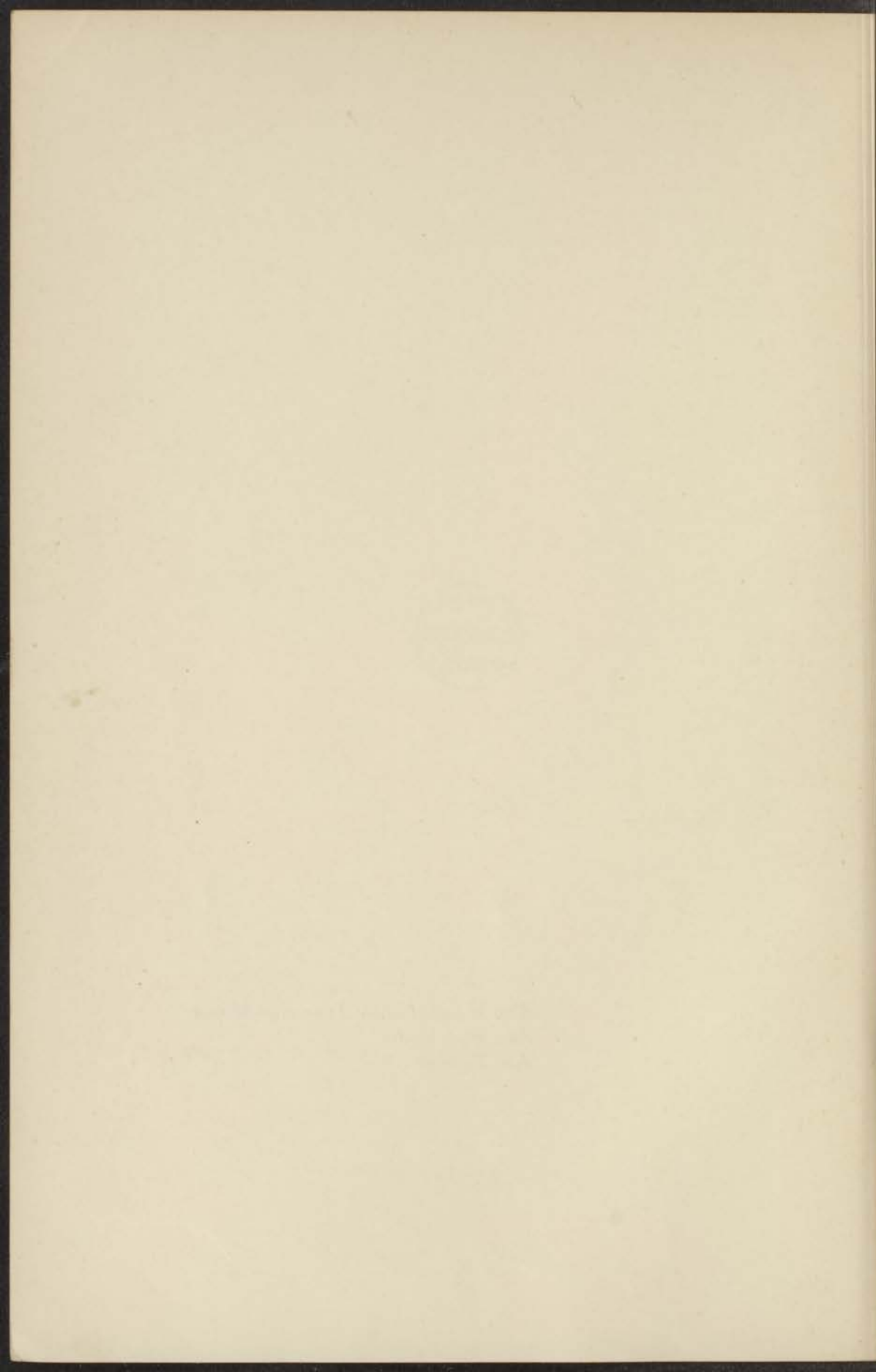
N.V. NOORD-HOLLANDSCHE UITGEVERSMAATSCHAPPIJ



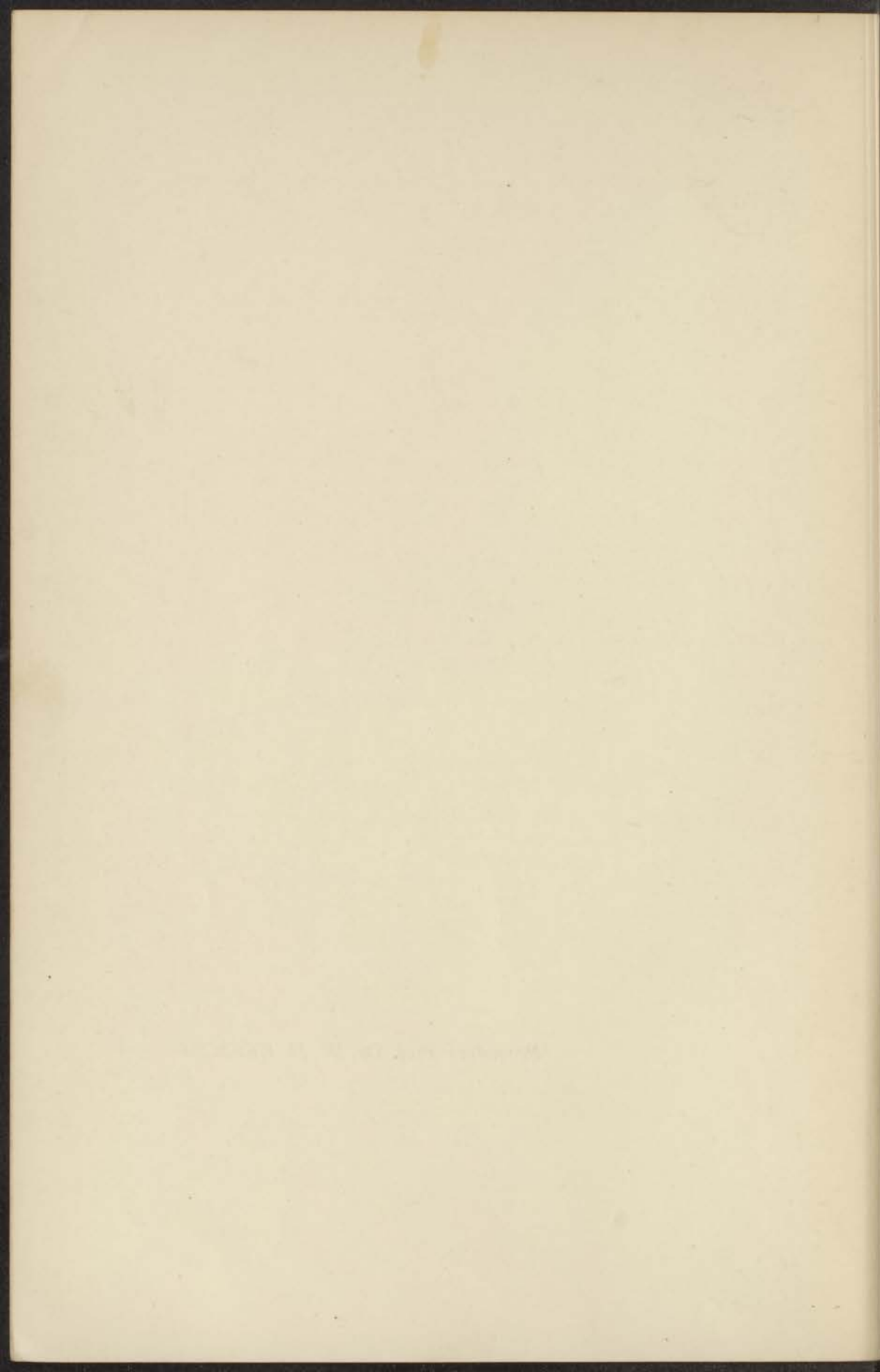




*Aan de nagedachtenis van mijn Moeder  
Aan mijn Vader  
Aan Eugenie*



*Promotor: Prof. Dr. W. H. KEESOM*



# INHOUD

	BLZ.
Inleiding . . . . .	1
<b>HOOFDSTUK I. Overzicht van de theorie der soortelijke warmte van gassen.</b>	
§ 1. Inleiding . . . . .	6
§ 2. Algemeene theorie . . . . .	7
§ 3. Vibratie-energie . . . . .	9
§ 4. Rotatie-energie . . . . .	12
§ 5. Translatie-energie . . . . .	16
<b>HOOFDSTUK II. Verband tusschen de voortplantingssnelheid van het geluid en de soortelijke warmte; afhankelijkheid van de druk.</b>	
§ 1. Inleiding . . . . .	19
§ 2. Berekeningen . . . . .	19
§ 3. Gevolgtrekkingen . . . . .	22
§ 4. Integratie der S-functie . . . . .	23
§ 5. Practische rekenmethode . . . . .	25
<b>HOOFDSTUK III. Apparatuur voor het meten van de voortplantingssnelheid van het geluid.</b>	
§ 1. Algemeene methode . . . . .	27
§ 2. Cryostaatopstelling . . . . .	28
§ 3. Toogenerator . . . . .	30
§ 4. Frequentiemeetinrichting . . . . .	31
§ 5. Resonantie-indicator . . . . .	34
§ 6. Spontane resonantie bij lage temperaturen . . . . .	36
<b>HOOFDSTUK IV. Invloed van de resonator op de voortplantingssnelheid van het geluid.</b>	
§ 1. Inleiding . . . . .	37
§ 2. De KIRCHHOFF-HELMHOLTZ-correctie . . . . .	38
§ 3. Verificatie van deze correctie door vroegere onderzoekers . . . . .	40
§ 4. Inrichting onzer metingen in normale waterstof . . . . .	44
§ 5. Metingen en resultaten; 0° C . . . . .	45
§ 6. Metingen bij vloeibare-zuurstoftemperaturen . . . . .	49
§ 7. Metingen bij vloeibare-waterstoftemperaturen . . . . .	50
§ 8. Conclusies . . . . .	51
§ 9. Andere gassen . . . . .	52
§ 10. Samenvatting . . . . .	53

**HOOFDSTUK V. Voortplantingssnelheid van het geluid in zuurstof.**

	BLZ.
§ 1. Inleiding . . . . .	54
§ 2. Experimenteële resultaten . . . . .	55
§ 3. Berekeningen . . . . .	57

**HOOFDSTUK VI. Voortplantingssnelheid van het geluid in stikstof.**

§ 1. Inleiding . . . . .	68
§ 2. Experimenteële resultaten . . . . .	69
§ 3. Berekeningen . . . . .	73
§ 4. Tweede viriaalcoëfficiënt $B$ ; afhankelijkheid van de temperatuur . . . . .	76
§ 5. Soortelijke warmten bij vloeibare-zuurstof-temperaturen . . . . .	78

**HOOFDSTUK VII. Voortplantingssnelheid van het geluid in ortho-para-waterstofmengsels.**

§ 1. Inleiding . . . . .	79
§ 2. Apparatuur . . . . .	82
§ 3. Metingen en resultaten . . . . .	85
§ 4. Berekeningen . . . . .	86
§ 5. Conclusies . . . . .	88

**HOOFDSTUK VIII. Voortplantingssnelheid van het geluid in neon.**

§ 1. Inleiding . . . . .	90
§ 2. Apparatuur . . . . .	91
§ 3. Experimenteële resultaten . . . . .	94
§ 4. Berekeningen; tweede viriaalcoëfficiënt . . . . .	96
§ 5. Berekening van de atoomwarmten . . . . .	99

---

## INLEIDING.

a. NEWTON leidde in 1687 een uitdrukking af voor de voortplantingssnelheid van het geluid in gassen, waarbij hij veronderstelde dat de periodieke toestandsveranderingen isothermisch ver-

loopen. Deze uitdrukking luidt:  $W = \sqrt{\frac{p}{\rho}}$ .

De experimenten bleken echter hiermede niet in overeenstemming te zijn. Eerst nadat LAPLACE in 1822 tot de betrekking kwam :

$$W = \sqrt{\frac{p}{\rho} C_p / C_v} \dots \dots \dots (1)$$

door aan te nemen dat de toestandsveranderingen adiabatisch plaatsvinden, klopte de theorie met de uitkomsten van de toenmaals bekende metingen van de voortplantingssnelheid in de vrije atmosfeer. Het staat nu vast, dat de toestandsveranderingen in geluidsgolven inderdaad adiabatisch verlopen zoolang de amplitude zekere waarden, afhankelijk van de frequentie, niet overschrijdt. Bij abnormale geluidssterkten zoals zij bij explosies voorkomen, zullen warmtegeleiding en inwendige wrijving de voortplantingssnelheid verkleinen. Hetzelfde zal het geval zijn bij geluidsvoortplanting in begrensde ruimten, zooals buizen en dergelijke. Daar ons tenslotte de voortplantingssnelheid in de vrije ruimte interesseert, doch het gas, waarin we meten, altijd door een wand omsloten is, zullen we

correcties moeten aanbrengen. Zie hiervoor hoofdstuk IV.

We willen in het kort formule (1) als een specialisatie van een meer algemeene vorm even afleiden.

Daartoe beschouwen we het gas tusschen twee oppervlakte-elementen I en II, met een oppervlakte gelijk 1, op een afstand  $\delta x$  van elkaar en normaal op een in positieve  $x$ -richting (zie fig. 1) loopende platte evenwichtsverstoring  $\varphi$ . Noem de snel-

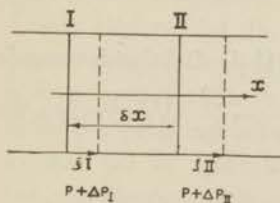


Fig. 1.

afstand  $\delta x$  van elkaar en normaal op een in positieve  $x$ -richting (zie fig. 1) loopende platte evenwichtsverstoring  $\varphi$ . Noem de snel-





direct uit (2) volgt door differentiatie naar  $x$  resp.  $t$  en eliminatie van  $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial t}$  terwijl we voor  $\varphi$  de grootheid  $\xi$  substitueeren :

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = W^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \dots \dots \dots (5)$$

dan zien we dat we als algemeene formule vinden :

$$W = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho}} = \sqrt{-\frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{v^2}{m}} \dots \dots \dots (6)$$

waarin  $m$  gelijk is aan de massa van het volume  $v$  van het gas.

We kunnen nu nog bepaalde veronderstellingen maken omtrent de omstandigheden, waaronder de compressies en dilataties verlopen. LAPLACE onderstelde, gelijk boven reeds vermeld, dat zij isentropisch geschieden. Dan is :

$$W = \sqrt{-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S \cdot \frac{v^2}{m}}$$

Nu is  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = C_p / C_v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$  zoodat we dus tenslotte komen tot

$$W = \sqrt{-C_p / C_v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \frac{v^2}{m}} \dots \dots \dots (7)$$

Deze uitdrukking geldt voor elke willekeurige vorm der evenwichtsverstoring; zij stelt dus ook de snelheid voor waarmede het geluid zich voortplant.

We zien nu dat de voortplantingssnelheid van het geluid ons de verhouding der soortelijke warmten van het gas levert, zoodra de overige grootheden in de formule bekend zijn, d.w.z. als de toestandsvergelijking bekend is. Zooals we in hoofdstuk II zullen zien, kunnen we  $W$  uitdrukken in een machtreeks van  $p$ , met coëfficiënten die functies zijn van de viriaalcoëfficiënten uit de toestandsvergelijking. Zijn deze niet bekend dan kunnen we dus uit metingen van de wijze waarop de voortplantingssnelheid van de druk afhangt, gegevens omtrent de toestandsvergelijking verkrijgen. Daarna kun-

nen dan de soortelijke warmten berekend worden. Hierover handelt dit proefschrift. We hebben de voortplantingssnelheid van het geluid in een aantal gassen gemeten tot dicht bij het verzadigingsgebied waar steeds een afhankelijkheid van de druk begint op te treden.

*b.* Naast het meten van de voortplantingssnelheid van het geluid om soortelijke warmten te bepalen, staan enkele andere meer directe methoden. De eerstgenoemde heeft natuurlijk het bezwaar slechts een indirecte methode te zijn, doch heeft het voordeel dat zij soortelijke warmten levert bij lage gasdrukken, terwijl ook de toepassing ervan bij lage temperaturen geen groote experimenteele moeilijkheden oplevert.

We zullen volledigheidshalve nog een overzicht van de andere methoden laten volgen.

De methode van DELAROCHE en BERARD, waarbij een tot bekende temperatuur verwarmde bepaalde hoeveelheid gas door een calorimeter stroomt en deze met een lagere temperatuur verlaat, levert direct de soortelijke warmte bij constante druk. Hetzelfde wordt door de stationaire stroommethode bereikt, o.a. toegepast door SCHEEL en HEUSE<sup>1)</sup> bij lage temperaturen. Hierbij wordt een bepaalde hoeveelheid gas langs een verwarmingselement geleid en uit de opgenomen warmte, begin- en eindtemperatuur de soortelijke warmte  $C_p$  berekend.

Metingen van  $C_v$  zijn bij lage temperaturen het eerst uitgevoerd door EUCKEN<sup>2)</sup> met name voor waterstof in de z.g. vacuumcalorimeter. Het is noodig met groote vullingsdrukken te werken, daar anders de warmtecapaciteit van het gas tegenover die van het calorimetervat te klein wordt.

Nog een indirecte methode is die van LUMMER en PRINGSHEIM. Hierbij wordt de temperatuurverandering gemeten die bij een bepaalde isentropische drukverandering optreedt.

Zij is tot vloeibare-lucht-temperaturen toegepast door BRINKWORTH<sup>3)</sup> voor metingen van stikstof, waterstof en lucht. Het voor-

1) K. SCHEEL en W. HEUSE, Ann. d. Phys. 4, 37, 79, 1912.

2) A. EUCKEN, Sitz. Ber. d. Ak. Wiss. Berlin, 22, 682, 1914.

3) J. H. BRINKWORTH, Proc. Roy. Soc. London, A 107, 510, 1925.

deel is dat slechts kleine gasdrukken noodig zijn; BRINKWORTH geeft zeer groote nauwkeurigheden op in de uitkomsten voor  $C_p/C_v$ .

c. Men kan de bepaling van de voortplantingssnelheid van het geluid nog op verschillende manieren uitvoeren.

De oorspronkelijke methode van KUNDT komt voor lage temperaturen bezwaarlijk in aanmerking. Bovendien weet men van de invloed van het poeder op de uitkomsten niet veel, alleen dat de aanwezigheid ervan de voortplantingssnelheid verkleint.

Daarnaast hebben we de methode van QUINCKE<sup>1)</sup>, welke door verandering van de lengte van de resonator maximale resonantie bij bepaalde frequentie bewerkstelligt. Zij is o.a. toegepast door KEESOM en VAN ITTERBEEK<sup>2)</sup> voor de bepaling van de voortplantingssnelheid van het geluid in heliumgas bij vloeibare-zuurstof-temperaturen.

Een derde methode is door THIESEN<sup>3)</sup> het eerst toegepast. Hij hield de resonatorlengte constant, doch stemde de gaskolom af door variatie van de frequentie. Een nadeel van deze t.o.v. de methode van QUINCKE is, dat nu op de invloed van de resonatorwand nog een invloed van de einden van de resonator in de uitkomsten gesuperponeerd wordt. Zie hiervoor hoofdstuk IV. Echter levert zij minder experimenteele moeilijkheden op. Verschillende experimentatoren hebben deze methode verkozen boven die van QUINCKE. We vermelden b.v. VAN ITTERBEEK en KEESOM<sup>4)</sup>, GRÜNEISEN en MERKEL<sup>5)</sup>, CORNISH en EASTMAN<sup>6)</sup>. Zoo hebben wij, voortbouwend op de methode van eerstgenoemde experimentatoren, voortplantingssnelheden van het geluid in waterstof, zuurstof, stikstof en neon bepaald, in de laatste drie tot aan het verzadigingsgebied, en daaruit soortelijke warmten en de tweede viriaalcoëfficiënt van de toestandsvergelijking berekend.

1) G. QUINCKE, Wied. Ann. 63, 66, 1897.

2) W. H. KEESOM en A. V. ITTERBEEK, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 209a.

3) M. THIESEN, Ann. d. Phys. 4, 25, 506, 1908.

4) A. V. ITTERBEEK en W. H. KEESOM, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 209c.

5) E. GRÜNEISEN en E. MERKEL, Ann. d. Phys. 4, 66, 344, 1921.

6) R. E. CORNISH en E. D. EASTMAN, Journ. Am. Chem. Soc. 50, 627, 1928.

## HOOFDSTUK I.

### Overzicht van de theorie der soortelijke warmte van gassen.

#### § 1. *Inleiding.*

In de klassieke kinetische gastheorie wist BOLTZMANN<sup>1)</sup>, met behulp van het aequipartitietheorema, de uitkomsten van de metingen van de soortelijke warmten  $C_p$  en  $C_v$  en hun verhouding grootendeels te verklaren door een bepaald aantal vrijheidsgraden, afhankelijk van de symmetrie-eigenschappen, aan het molecuul toe te kennen. Deze vrijheidsgraden zijn gedefinieerd door het feit dat de kinetische energie ervan door de botsingen beïnvloed kan worden. Omtrent de overige vrijheidsgraden veronderstelde BOLTZMANN, dat deze slechts na een tijd, lang vergeleken met die der experimenten, in warmte-evenwicht met de translatiebeweging zou geraken; zoo b.v. de rotatievrijheidsgraden van een één-atomig molecuul of de vibratievrijheidsgraad van een twee-atomig molecuul. BOLTZMANN verkreeg nu een goede overeenstemming voor de meeste huiselijke gassen. Echter bleek van enkele gassen de verhouding der soortelijke warmten afhankelijk te zijn van de temperatuur. BOLTZMANN trachtte dit verschijnsel te verklaren door de mogelijkheid van een temperatuurafhankelijke potentieele energie tengevolge van een intramoleculaire wisselwerking. De aanwezigheid van deze potentieele energie verklaarde bovendien waarom de verhouding  $C_p/C_v$  nog beneden de waarde 1.33 kon liggen.

Deze verschijnselen zijn echter door de quantumtheorie in een geheel ander licht geplaatst. Het was EINSTEIN<sup>2)</sup> die het eerst de quantumtheorie toepaste op de berekening van de soortelijke warmte van een vaste stof. De aanleiding daartoe was deze, dat hij door wijziging van de moleculair-kinetische theorie der warmte, toegepast op een lichtquantengas, de PLANCKSche stralingsformule verkreeg.

1) L. BOLTZMANN, Vorlesungen, Deel I & II, pag. 57, resp. 128.

2) A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. 22, 180, 1907.

De quantumtheorie verklaart de moeilijkheden, waarvoor BOLTZMANN kwam te staan, aldus:

Als gevolg van het zéér kleine traagheidsmoment van b.v. het één-atomig molecuul liggen de rotatorische energieniveau's zóóver uitelkaar (afstand  $\gg kT$ ) dat overgangen naar een hooger niveau niet plaats hebben, zoodat de rotatievrijheidsgraden geen aandeel in de soortelijke warmte zullen hebben. Verder kan een afhankelijkheid van de temperatuur van de soortelijke warmten voor die vrijheidsgraden waarvan de energie door de botsingen beïnvloed kan worden, nu verklaard worden door het zich wijzigen van de bezetting der verschillende energieniveau's. Het equipartitietheorema verliest dus hier zijn geldigheid.

Volgens de theorie van EINSTEIN gaat de soortelijke warmte van de vaste stof naar nul bij het absolute nulpunt, zoodat dus aan het theorema van NERNST voldaan is. Door toepassing van de quantumtheorie op de berekening van de translatie-energie van gasmoleculen, is ook de moeilijkheid, die aanvankelijk hierin bestond, dat de gassen nog een uitzonderlijke plaats ten opzichte van het warmtetheorema innamen, uit de weg geruimd.

## § 2. *Algemeene theorie.*

Ter berekening van de soortelijke warmte  $C_v$  van een gas beschouwen we de energie van het enkele gasmolecuul als complex van atomen. Deze energie bestaat uit:

1<sup>o</sup>. translatie- en rotatie-energie van het molecuul als geheel, tengevolge van de beweging van resp. om het zwaartepunt.

2<sup>o</sup>. kinetische en potentieele energie van de atomen in het molecuul tengevolge van de onderlinge wisselwerking; deze energieën vormen tezamen de vibratie-energie.

3<sup>o</sup>. zuiver-atomaire energie; van deze energievorm zien we geheel af.

4<sup>o</sup>. potentieele energie van het molecuul tengevolge van de intermoleculaire wisselwerking; deze energievorm is evenals de reeds genoemden, afhankelijk van de temperatuur.

De laatste vorm zullen we vooreerst nog niet beschouwen, en ons dus beperken tot een ideaal gas. Noemen we de translatie, rotatie

en vibratie-energie resp.  $E_t$ ,  $E_r$  en  $E_i$ , dan schrijven we de toestandsom aldus:

$$Z = \sum g e^{-(E_t + E_r + E_i)/kT} \dots \dots \dots (1)$$

waarin  $g$  het statistisch gewicht van de toestand ( $E_t$ ,  $E_r$ ,  $E_i$ ) voorstelt. In deze grootte komt het verschil tusschen klassieke en quantumtheorie tot uiting; in de klassieke theorie is  $g$  evenredig met het phasevolume in de  $\mu$ -ruimte, in de quantumtheorie bestaat echter het phasevolume uit een zeker aantal discrete gebieden, waarvan grootte en gewicht voor elk afzonderlijk bepaald dienen te worden. Evenwel is in beide gevallen  $g$  te splitsen in factoren voor de verschillende vrijheidsgraden.

Stel

$$\psi = R \ln Z$$

dan kunnen we dus schrijven

$$\psi = \psi_t + \psi_r + \psi_i \dots \dots \dots (2)$$

Nu is de totaalenergie van  $N$  moleculen:

$$U = \sum n E = \frac{N \sum E g e^{-E/kT}}{\sum g e^{-E/kT}} = N k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln (\sum g e^{-E/kT})$$

als  $E$  de totaalenergie van het molecuul is.

$U$  laat zich schrijven als

$$R T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = T^2 \frac{\partial \psi}{\partial T} \dots \dots \dots (3)$$

Dus tenslotte hebben we

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \left( T^2 \frac{\partial \psi}{\partial T} \right) \dots \dots \dots (4)$$

<sup>1)</sup> Thermodynamisch stelt  $\psi$  de negatieve vrije energie gedeeld door de temperatuur voor, dus

$$-\frac{U - TS}{T}$$

hetgeen men aan deze formule verifiëren kan.

In verband met (2) blijkt dus dat ook de soortelijke warmte zich laat splitsen voor de verschillende vrijheidsgraden.

§ 3. *Vibratie-energie.*

Beschouwen we nu de energie der interne vibraties van de atomen t.o.v. elkaar. Daar weer de verschillende vibraties te scheiden zijn, kunnen we b.v. voor één vrijheidsgraad de toestandssom schrijven als

$$Z_i = \sum g e^{-E_i/kT}$$

waarin nu  $E_i$  de energie van deze enkele vibratie voorstelt. Volgens de quantummechanica kan deze slechts discrete waarden aannemen, welke voor harmonische oscillaties zijn:  $E_i = n h \nu_i$  (eventueel  $(n + \frac{1}{2}) h \nu$  als men een nulpuntsenergie aanneemt; voor de soortelijke warmte maakt dit echter niets uit), terwijl de bijbehorende gewichten gelijk zijn. Dus

$$Z_i = \sum e^{-\frac{n h \nu_i}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \nu_i}{kT}}}$$

We zien dat we een voor de vibrator karakteristieke grootheid  $\theta$  kunnen invoeren, waar  $\theta = \frac{h \nu_i}{k}$ . Deze wordt de karakteristieke temperatuur genoemd.

Na eenig rekenen vinden we tenslotte voor de soortelijke warmte de uitdrukking:

$$C_v = R \frac{\frac{\theta^2}{T^2} e^{-\frac{\theta}{T}}}{(e^{-\frac{\theta}{T}} - 1)^2} \dots \dots \dots (5)$$

De factor van  $R$  wordt de EINSTEINFUNCTIE genoemd.

Hebben we meerdere onafhankelijke vibraties, dan kunnen we  $C_v$  voor elk van dezen sommeeren. Zijn ze niet onafhankelijk (ont-aard systeem) dan is de bovengenoemde gewichtsverdeeling niet juist. Vallen b.v. twee  $\nu$ 's samen dan zijn ze als één vibratie op te vatten en komt er een andere gewichtsfactor. Kennen we nu b.v. uit de

bandenspectra de waarde van  $\nu$  dan kunnen we het aandeel in de soortelijke warmte van deze vibratie berekenen. In de praktijk is de zaak echter gecompliceerder. Dan blijkt b.v. de aanname van een harmonische oscillator te eenvoudig. A priori zullen ook de vibratieniveau's nog van de rotatietoestand afhangen.

Nemen we als voorbeeld waterstof. Van HORI<sup>1)</sup> kennen we gegevens uit het bandenspectrum. Hij geeft voor de vibratieniveau's empirische formules op, waarvan MC CREA<sup>2)</sup> gebruik maakte voor zijn berekening van de soortelijke warmte. Het resultaat vindt men in tabel I, naast de experimenteele waarden die ontleend zijn aan PARTINGTON en SHILLING<sup>3)</sup>.

TABEL I.  
Vibratiewarmte van waterstof.

Temp. °K	$C_v$ wgn. cal/mol	$C_v$ ber. cal/mol
600	5.079	4.980
800	5.219	5.037
1000	5.359	5.159
1200	5.499	5.336
1600	5.779	5.716
1800	5.919	5.892
2000	6.059	6.051

Ook voor andere twee-atomige gassen  $O_2$ ,  $N_2$  en voor  $CO_2$  zijn dergelijke vergelijkingen gemaakt door MC. CREA, terwijl hij de vibratiefrequenties ontleende aan MECKE<sup>4)</sup>. Het bleek dat de gemeten soortelijke warmten boven  $600^\circ C$  veel kleiner waren dan de theoretische. Nu doet zich echter een complicatie voor, daar MC. CREA de vergelijking maakte met uitkomsten van de soortelijke warmte, afgeleid uit metingen van de voortplantingssnelheid van het geluid<sup>5)</sup>. Men heeft hier te doen met een frequentie-effect door het niet voldoende vlug instellen van de evenwichtstoestand in de

1) T. HORI, Zs. f. Phys. **44**, 834, 1927.

2) MC. CREA, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 80, 1928.

3) J. R. PARTINGTON en W. G. SHILLING, The specific heats of gases, 1924.

4) R. MECKE, Zs. f. Elektrochemie **15**, 359, 1909.

5) W. G. SHILLING en J. R. PARTINGTON, Phil. Mag. **6**, 920, 1928.



geluidsgolven. Vergelijken we met de calorimetrisch gevonden waarden voor  $O_2$  en  $N_2$  van HENRY <sup>1)</sup>, dan is de overeenstemming veel beter. Ook beter, hoewel minder goed dan deze, is de overeenstemming met resultaten, die EUCKEN en LÜDE verkregen met de methode der adiabatiscbe expansie <sup>2)</sup>, EUCKEN en MÜCKE <sup>3)</sup> vinden voor  $O_2$ ,  $N_2$  en  $H_2$  afwijkingen van de EINSTEIN-kromme van slechts enkele  $\frac{0}{100}$  indien zij voor de  $\theta$ 's resp. aannemen 2250, 3370 en 6100 °K, voor  $CO_2$  de waarden 960, 1830 en 3280 °K voor de drie verschillende trillingsvrijheidsgraden.

Een voorbeeld van de schijnbare frequentie-afhankelijkheid der soortelijke warmte van lucht,  $O_2$  en  $N_2$  vinden we in fig. 2, ontleend aan EUCKEN <sup>4)</sup>. De gestippelde krommen zijn uit theoretische be-

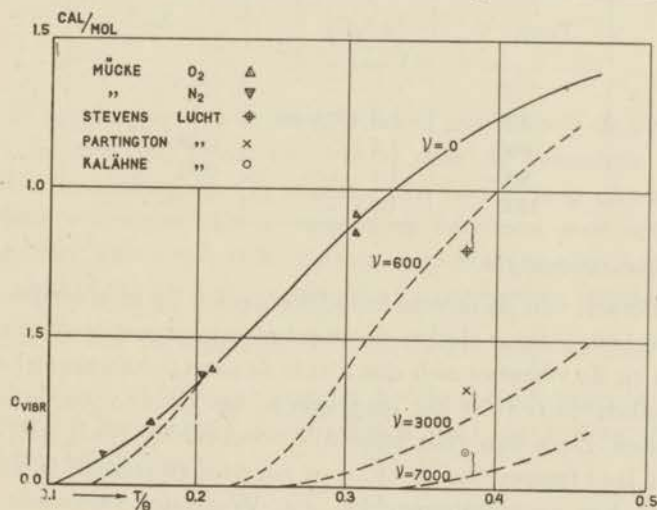


Fig. 2.

Schijnbare vibratiewarmte van  $O_2$ ,  $N_2$  en lucht in afhankelijkheid van de frequentie.

schouwingen afgeleid en bedoelen slechts een kwalitatief verloop voor te stellen. Voor  $CO_2$  is de overeenstemming met de theoretische waarde goed in het hoorbare-frequentiegebied, een gevolg van het feit, dat de geometrische omstandigheden voor de botsing,

<sup>1)</sup> P. S. H. HENRY, Proc. Roy. Soc. London 133, 492, 1931.

<sup>2)</sup> A. EUCKEN en J. LÜDE, Zs. f. Phys. Chem. B 5, 413, 1929.

<sup>3)</sup> A. EUCKEN en O. MÜCKE, Zs. f. Phys. Chem. (B), 18, 167, 1932.

<sup>4)</sup> A. EUCKEN, O. MÜCKE en R. BECKER, Naturwiss. 20, 85, 1932.

waardoor de transversale vibratie van het C-atoom t.o.v. de lengte-as van het molecuul aangeslagen wordt, veel gunstiger zijn.

In dit verband kunnen we vermelden, dat uit de afwijkingen der soortelijke warmte van de theoretische waarden schattingen omtrent de levensduur der vibratiequanta gemaakt zijn. KNESER <sup>1)</sup> zegt b.v. uit zijn metingen der voortplantingssnelheid van het geluid bij ultracoustische frequenties in  $CO_2$  een relaxatietijd van  $1,2 \cdot 10^{-5}$  sec. bij kamertemperatuur, te kunnen berekenen <sup>2)</sup>. Zoo komt HENRY <sup>3)</sup> tot een goede overeenstemming tusschen theorie en de experimentele data voor  $O_2$  en  $N_2$  van PARTINGTON en SHILLING als hij de volgende aannamen van de relaxatietijd maakt:

Temp. °C	$O_2$	$N_2$
0	—	—
300	$1.0 \cdot 10^{-4}$ sec.	—
600	1.2 ..	$0.88 \cdot 10^{-4}$ sec.
900	1.1 ..	0.92 ..
1200	1.0 ..	—

#### § 4. Rotatie-energie.

a. Terwijl van de meeste huiselijke gassen bij lage temperaturen en kamertemperatuur slechts de vibratietoestand met laagste energie bezet is en de vibraties zich dus niet in de soortelijke warmte bemerkbaar maken <sup>4)</sup>, is juist het omgekeerde het geval voor de rotatie-toestanden. Deze zijn voor bijna alle voorbeelden reeds gelijkmatig bezet bij lage temperaturen, b.v. voor zuurstof en stikstof in de nabijheid van hun verzadigingsgebied, e.a. Waterstof vertoonde echter reeds bij kamertemperatuur een interessant gedrag. Omdat nu uitgebreide experimentele gegevens voornamelijk voorhanden liggen van twee-atomige gassen, zullen we slechts de berekening voor deze doorvoeren.

<sup>1)</sup> H. D. KNESER, Ann. d. Phys. **11**, 777, 1931.

<sup>2)</sup> Zie nog OSCAR HEIL, Zs. f. Phys. **74**, 31, 1932 en M. H. WALLMANN, Ann. d. Phys. **21**, 673, 1934/35.

<sup>3)</sup> P. S. H. HENRY, Proc. Cambr. Phil. Soc. **28**, 249, 1932.

<sup>4)</sup>  $Cl_2$  maakt hierop een uitzondering. De vibratiewarmte is reeds bij kamertemp. behoorlijk merkbaar. Zie A. EUCKEN en G. HOFFMANN, Zs. f. Phys. Ch., B **5**, 442, 1929.

De kinetische energie van een staafjes-molecuul laat zich schrijven als:  $\frac{1}{2} I p^2$ , waarin  $I$  het traagheidsmoment om een as  $\perp$  lengterichting in het centrum van het molecuul en  $p$  het moment van h.v.b. ten opzichte van deze as = totale moment van h.v.b., voorstelt.

De quantisatievoorwaarde luidt:

$$\int p d\varphi = n \cdot h$$

of

$$p = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

waaruit volgt voor de energie:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 \pi^2 I}$$

Voor de berekening van de toestandssom moeten nog de gewichten  $g_r$  bekend zijn. Nu treedt hier echter door de symmetrie van het molecuul ontarding op. De impulsvector kan nl. nog elke stand in de ruimte aannemen. Deze ontarding kan men zich opgeheven denken door een zwak richtveld ten opzichte waarvan de impulsvector slechts eenige discrete standen kan aannemen, zoodanig, dat de projectie van de vector op de veldrichting  $n' \frac{h}{2\pi}$  is. Zoo hebben we dus  $2n + 1$  instellingen, zoodat het statistisch gewicht van de ( $n$ )-toestand voorgesteld moet worden door dit bedrag. De toestandssom wordt dus:

$$Z_r = \sum (2n + 1) e^{-n^2 \frac{h^2}{8 \pi^2 I k T}} \dots \dots \dots (6)$$

waaruit de rotatiewarmte berekend kan worden.

b. Aldus is gedaan voor waterstof. De kromme die de soortelijke warmte in afhankelijkheid van de temperatuur weergeeft vertoont een maximum bij  $\pm 49^\circ$  K, terwijl de experimenteele kromme volgens de toenmaals bekende metingen van EUCKEN<sup>1)</sup> een steeds dalend verloop naar lager temperaturen vertoonde. Men heeft getracht door andere keuze van gewichten tot overeenstemming te

<sup>1)</sup> A. EUCKEN, Berl. Ber. **141**, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 4, 1916.

geraken, hetgeen niet gelukte. Nu wist HEISENBERG<sup>1)</sup> de intensiteitswisseling in het waterstofspectrum, die door MECKE<sup>2)</sup> ontdekt was, uit zekere symmetrie-eigenschappen met betrekking tot de kernen van het waterstofmolecuul te verklaren. Dit heeft als gevolg het bestaan van twee toestanden, symmetrisch resp. antisymmetrisch in de kerncoördinaten.

SCHRÖDINGER<sup>3)</sup> berekende golfmechanisch de rotatie-energie als te zijn :

$$E_r = \frac{m(m+1)h^2}{8\pi^2 I} \dots \dots \dots (7)$$

waarbij voor beide toestanden alleen even resp. oneven quantengetallen gesubstitueerd dienen te worden. Beide toestanden worden betiteld met para- resp. ortho-toestand. Met deze kennis berekende HUND<sup>4)</sup> de soortelijke warmte, terwijl hij aan beide toestanden een zekere, nog onbekende gewichtsverhouding toekeende en vergeleek het resultaat met het experiment. De toestandssom bestond dus uit twee deelen, waarvan het „ortho“-deel met een zekere factor vermenigvuldigd was. Behoorlijke overeenstemming kreeg hij, indien hij voor de  $\frac{\text{ortho}}{\text{para}}$  verhouding 2 en het traagheidsmoment  $1,54 \cdot 10^{-41}$  gr cm<sup>2</sup> aannam, in tegenspraak met de uit de bandenspectra van HORI bekende waarde  $4,67 \cdot 10^{-41}$ . Nadat deze nog een vruchteloze poging aangewend had, door voor genoemde verhouding 3 te substitueeren is door DENNISON<sup>5)</sup> de kwestie opgelost. Hij ziet de moeilijkheid in de aanname van een overgangsmogelijkheid van para- in ortho-toestand en omgekeerd. De koppeling tusschen kernspin en molecuulspin is zoo klein, dat door de beïnvloeding van deze door botsing de eerste practisch niet beïnvloed zal worden. Alleen door een kleine beïnvloeding der kernbanen door hun magnetisch moment zal nog een eindige overgangswaarschijnlijkheid blijven bestaan. Dus, zegt DENNISON, zal men waterstof als een mengsel van de twee modificaties moeten beschouwen, d.w.z.

1) W. HEISENBERG, Zs. f. Phys. 41, 239, 1927.

2) R. MECKE, Zs. f. Phys. 31, 709, 1925.

3) E. SCHRÖDINGER, Ann. d. Phys. (4), 79, 521, 1926.

4) F. HUND, Zs. f. Phys. 42, 93, 1927.

5) D. M. DENNISON, Proc. Roy. Soc. London A 115, 483, 1927.

men moet voor elk afzonderlijk de soortelijke warmte uit de toestandssom, die dus nu gesplitst moet worden, berekenen en dan de beide uitkomsten procentueel sommeeren. Hij krijgt nu een prachtige overeenkomst met het experiment, indien hij de verhouding para/ortho gelijk  $\frac{1}{3}$  neemt. Voor het traagheidsmoment volgt de waarde  $4,64 \cdot 10^{-41}$ , welke waarde nu zeer mooi klopt met de uit de bandenspectra gevondene. Genoemde verhouding laat zich verklaren uit een beschouwing omtrent de grootte van het kernmoment. Deze blijkt  $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$  te zijn. Het totale kernmoment voor de ortho-vorm (waar beide momenten parallel staan) bezit dan nl. drie instelmogelijkheden tegenover de enkele voor de momentloze para-vorm.

Tenslotte krijgen we dus voor de toestandssom van parawaterstof, als we  $\frac{h^2}{8\pi^2 I kT}$  voorstellen door  $x$ :

$$Z_p = 1 + 5e^{-6x} + 9e^{-20x} + 13e^{-42x} + \dots \quad (8)$$

en voor orthowaterstof:

$$Z_o = 3e^{-2x} + 7e^{-12x} + 11e^{-30x} + \dots \quad (9)$$

dus voor de soortelijke warmte van normale waterstof:

$$C_{v,r} = R \frac{\partial}{\partial T} T^2 \left( \frac{1}{4} \frac{\partial \ln Z_p}{\partial T} + \frac{3}{4} \frac{\partial \ln Z_o}{\partial T} \right) \quad (10)$$

Door DÄUMICHEN<sup>1)</sup> zijn volgens deze formules enkele tabellen berekend.

Het verloop van de soortelijke warmte met de temperatuur is voor beide waterstofmodificaties, zoowel als voor enkele mengverhoudingen, in fig. 22 blz. 89 geteekend. Zie verder hoofdstuk VII § 5.

c. Door de aanname van twee molecuulsoorten, gesuggereerd door het bandenspectrum, trachten EUCKEN en D'OR<sup>2)</sup> de anomalie in de soortelijke warmte van NO tusschen 165 en 180° K te verklaren. Het energiever schil zou 345 cal./mol. bedragen. Bij hogere temperatuur is de verhouding 1 : 1, bij lage temperatuur is alleen de toestand met laagste energie stabiel. Tengevolge van een even-

<sup>1)</sup> S. DÄUMICHEN, Zs. f. Phys. 62, 414, 1930.

<sup>2)</sup> A. EUCKEN en L. D'OR, Bull. Int. de Rens. Frig., Rapp. en Comm. p. 25, 1932.

wichtsverschuiving is een thermisch effect, met een temperatuurmaximum bij 70° K, op de soortelijke warmte gesuperponeerd.

d. Ook bij stikstof is een intensiteitswisseling in het bandenspectrum en het RAMANSpectrum gevonden. Daaruit vindt men een para/ortho-verhouding 2.

Als gevolg van het veel grootere traagheidsmoment van alle verdere twee-atomige gassen vergeleken met waterstof, zou de rotatie-quantisatie pas bij enkele graden absoluut merkbaar worden, bij welke temperatuur echter alle gecondenseerd zijn. In vaste toestand zou alleen de paramodificatie kunnen bestaan, indien men de mogelijkheid van rotatie niet aanneemt. Aanvankelijk dacht men voor  $N_2$  een verschil in dampdruk voor vaste en vloeibare toestand gevonden te hebben bij het tripelpunt, doch dit is later aan onzuiverheden toegeschreven moeten worden<sup>1)</sup>. Uit het RAMANSpectrum van vloeibare waterstof<sup>2)</sup> blijkt dat de rotatie in de vloeibare toestand nog bestaat. (Zie nog hfdst. VII, § 1).

#### § 5. *Translatie-energie.*

Terwijl de juistheid van de toepassing van de quantumtheorie op het berekenen van de bijdragen tot de soortelijke warmte van de interne en rotatorische vrijheidsgraden van het molecuul door het experiment is bevestigd, kan men dit nog niet zeggen voor de translatorische vrijheidsgraden.

Substitueert men in de toestandssom de energie  $\frac{1}{2}mv^2$  per vrijheidsgraad, zoodat de sommen tot integralen worden, dan vindt men voor de energie per vrijheidsgraad  $\frac{1}{2}kT$  per molecuul, dus in totaal  $\frac{3}{2}R$  voor de soortelijke warmte per grammolecuul. Nu heeft men in analogie aan vibratie- en rotatie-energie quantavoorwaarden opgesteld voor de kinetische energie der translatorische beweging der moleculen van een ideaal gas, waarbij dus van de VAN DER WAALS'sche krachten wordt afgezien. Men komt dan tot de van de klassieke BOLTZMANN'sche afwijkende statistische snelheidsverdelingen van FERMI-DIRAC en BOSE-EINSTEIN, door een essentiële veronderstelling van BOLTZMANN nl. de verwisselbaarheid der deeltjes, te laten varen<sup>3)</sup>. Bij hoge temperaturen of kleine dicht-

1) F. JUSTI, *Naturwiss.* 18, 393, 1930.

2) J. C. McLENNAN en J. H. McLEOD, *Nature* 123, 160, 1929.

3) Zie G. E. UHLENBECK, *Diss.* Leiden, 1927.

heden gaan deze statistieken evenwel in de BOLTZMANN'sche over.

Het blijft echter moeilijk deze theorieën aan de betrekkelijk weinige experimenten, die daarvoor in aanmerking komen, te toetsen en wel om de volgende redenen:

Men heeft nimmer met een ideaal gas te doen, zoodat een eventueel effect der nieuwere statistieken b.v. wat de toestandsvergelijking betreft, steeds gesuperponeerd is op de afwijkingen tengevolge van de VAN DER WAALS'sche krachten. Bovendien zijn de kwantisatie-effecten klein t.o.v. de invloed der VAN DER WAALS'sche krachten. Extrapolleert men experimenteële uitkomsten bij verschillende dichtheden tot een dichtheid nul, zoo is automatisch het quantumeffect geëlimineerd. De eenige mogelijkheid is, dat men ook de onderlinge wisselwerking der moleculen berekent. Theorieën daaromtrent, waarin de wisselwerking uit golfmechanische beschouwingen wordt afgeleid, kennen we van HEITLER en LONDON <sup>1)</sup>, KEYES, SLATER en KIRKWOOD <sup>2)</sup>, MARGENAU <sup>3)</sup> e.a. <sup>4)</sup>. Zoo hebben KIRKWOOD en KEYES <sup>5)</sup> waarden van  $B$  <sup>6)</sup> voor helium berekend, onder aanname van de MAXWELL-BOLTZMANN-verdeeling. Deze blijken met experimenteële waarden bij hogere temperaturen goed overeen te komen <sup>7)</sup>. Bij lagere temperaturen worden de afwijkingen evenwel grooter. Volgens UHLENBECK en GROPPER <sup>8)</sup> kan men de  $B$  van een niet ideaal gas, quantummechanisch berekend, schrijven als de som van drie termen, t.w. de  $B$  voor een niet ideaal gas als de translatie-energie klassiek wordt berekend (BOLTZMANN statistiek), de  $B$  voor een ideaal gas, quantummechanisch berekend volgens de BOSE-EINSTEIN-statistiek, en nog een correctieterm; de beide laatste spelen slechts bij lage temperaturen een rol, doch heffen elkaar nagenoeg op.

Echter kan nu uit isothermenmetingen nog niet beslist worden

<sup>1)</sup> W. HEITLER en F. LONDON, *Zs. f. Phys.* **44**, 491, 1930.

<sup>2)</sup> J. C. SLATER en J. G. KIRKWOOD, *Phys. Rev.* **37**, 681, 1931.

<sup>3)</sup> H. MARGENAU, *Phys. Rev.* **38**, 1785, 1931.

<sup>4)</sup> Zie A. v. ITTERBEEK, *Diss. Gent* 1932.

<sup>5)</sup> J. G. KIRKWOOD en F. G. KEYES, *Phys. Rev.* **37**, 831, 1931.

<sup>6)</sup>  $B$  is de tweede viriaalcoëfficiënt in de toestandsvergelijking van KAMERLINGH ONNES.

<sup>7)</sup> Zie J. J. M. v. SANTEN, *Diss. Leiden* 1934.

<sup>8)</sup> G. E. UHLENBECK en L. GROPPER, *Phys. Rev.* **41**, 79, 1932.

aan welke statistiek het gas gehoorzaamt, daartoe is onze kennis omtrent de intermoleculaire wisselwerking nog te weinig precies en bestaan er te weinig experimentele gegevens van de toestandsvergelijking bij lage temperaturen. Oudere metingen hieromtrent zijn die van KAMERLINGH ONNES en BOKS<sup>1)</sup>. Kort geleden zijn deze metingen aangevuld en gecontroleerd door KEESOM en KRAAK<sup>2)</sup>.

Ook uit andere experimentele data is nog niets omtrent de nieuwe statistieken te besluiten. Berekeningen van de soortelijke warmte uit de voortplantingssnelheid van het geluid door v. ITTERBEEK<sup>3)</sup> toonen aan, dat bij de temperatuur van het heliumkookpunt (4.2° K) nog geen afwijking > 4 % van de klassieke waarde voorhanden is. Hij vindt:

TABEL II.  
Atoomwarmte van helium bij 4.00 °K.

Druk atm.	$C_p/C_v$	$C_p - C_v$ cal/mol	$C_v$ cal/mol
0.75	2.027	3.074	2.993

terwijl de klassieke waarde van  $C_v = 2.979$  (voor de ideale toestand). Deze overeenkomst sluit echter de mogelijkheid van een effect van de statistiek niet uit; dit is mogelijk gecompenseerd door een invloed tengevolge van het niet ideaal zijn van het gas.

Door een extrapolatie van de uitkomsten van metingen der voortplantingssnelheid bij verschillende drukken vinden KEESOM en v. ITTERBEEK<sup>4)</sup> voor de verhouding der soortelijke warmten bij een druk  $p = 0$  een bedrag zéér nabij de klassieke waarde, nl. 1.669 bij  $T = 4.2^\circ \text{K}$ ; evenwel is dit onder alle omstandigheden te verwachten.

- 1) H. KAMERLINGH ONNES en J. D. A. BOKS, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 170b.
- 2) W. H. KEESOM en H. H. KRAAK, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 234c.
- 3) A. v. ITTERBEEK, Comm. Leiden, Suppl. N<sup>o</sup>. 70c.  
A. v. ITTERBEEK, Diss. Gent 1932.
- 4) W. H. KEESOM en A. v. ITTERBEEK, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 213b.



## HOOFDSTUK II.

Verband tusschen de voortplantingssnelheid van het geluid en de soortelijke warmte; afhankelijkheid van de druk.

### § 1. Inleiding.

Zooals we in de inleiding reeds opgemerkt hebben is het niet alleen mogelijk uit de voortplantingssnelheid van het geluid de verhouding der soortelijke warmten te berekenen, waarbij, zooals we verderop zullen zien, de toestandsvergelijking van het gas bekend moet zijn, doch kan ook de toestandsvergelijking zelf voor lage drukken afgeleid worden. Daartoe moet echter de wijze waarop de voortplantingssnelheid van de druk afhangt bekend zijn, want juist door het niet-ideaal zijn van het gas komt de afhankelijkheid van de druk tot stand. Voor het vastleggen van de toestandsvergelijking komt dus de methode van de bepaling der voortplantingssnelheid van het geluid naast die der directe isothermenmetingen, waarbij  $pv$  als functie van de dichtheid gemeten wordt, in aanmerking. Deze laatste methode blijft natuurlijk primair, daar zij ons in staat stelt, ook hogere viriaalcoëfficiënten dan de tweede te berekenen, door het drukgebied voldoende ver uit te strekken. Dit is praktisch onmogelijk met de eerstgenoemde methode, terwijl met deze bovendien het temperatuurgebied waarin de drukafhankelijkheid gemeten is, gekoppeld moet worden aan een temperatuurgebied, waarin de toestandsvergelijking reeds bekend is. Echter kan in gebieden, waar isothermenmetingen met groote experimenteele moeilijkheden gepaard gaan, onze methode nog toegepast worden.

### § 2. Berekeningen.

We zullen in de nu volgende berekeningen de volgende notaties aanhouden:

$W$  = voortplantingssnelheid van het geluid in cm/sec.

$v$  = volume uitgedrukt in theor. normaal volume.

$V$  = moleculair volume in  $\text{cm}^3$ .

$p$  = druk in atm.

$P$  = druk in dynes/cm<sup>2</sup>.

$M$  = moleculairgewicht.

$C_p$  = soortelijke warmte bij constante druk in cal/mol.

$C_v$  = soortelijke warmte bij constant volume in cal/mol.

$R_M$  = moleculaire gasconstante (erg/0° C) = 8,316 · 10<sup>7</sup>.

$R$  = moleculaire gasconstante in atm. × theor. norm. vol/° K =  
 $\frac{1}{273.1}$ .

We gaan uit van de formule van LAPLACE (zie bldz. 3):

$$W = \sqrt{-C_p/C_v \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{V^2}{M}} \dots \dots \dots (1)$$

en van de toestandsvergelijking van KAMERLINGH ONNES

$$pv = RT \left( 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \right) \dots \dots \dots (2)$$

waarin we dus alle viriaaltermen, hooger dan de derde, verwaarloozen.

We vinden zoo voor de verhouding der soortelijke warmten:

$$C_p/C_v = \frac{M W^2}{R_M T} \left( 1 - \frac{2B}{v} + \frac{4B^2 - 3C}{v} \right).$$

Na substitutie van

$$\frac{1}{v} = \frac{p}{RT} \left( 1 - \frac{Bp}{RT} \right) \dots \dots \dots (3)$$

wordt dit:

$$C_p/C_v = \frac{M W^2}{R_M T} \left( 1 - 2B \frac{p}{RT} + 3(2B^2 - C) \frac{p^2}{R^2 T^2} \right) \dots \dots \dots (4)$$

We moeten nu ook alle hogere machten van  $p$  verwaarloozen.

Nu is:

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 / \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T.$$

Uit (2) volgt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} \left\{ 1 + \left(B + T \frac{dB}{dT}\right) \frac{1}{v} + \left(C + T \frac{dC}{dT}\right) \frac{1}{v^2} \right\},$$

terwijl

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{v^2}{RT} \left(1 - 2 \frac{B}{v} + \frac{4B^2 - 3C}{v^2}\right),$$

zoodat men als resultaat krijgt:

$$C_p - C_v = R \cdot \left\{ 1 + 2T \frac{dB}{dT} \frac{1}{v} + \right. \\ \left. + \left[ B^2 - C - 2TB \frac{dB}{dT} + T^2 \left(\frac{dB}{dT}\right)^2 + 2T \frac{dC}{dT} \right] \frac{1}{v^2} \right\},$$

waaruit volgt, na substitutie van

$$\frac{1}{v} = \frac{p}{RT} \left(1 - B \frac{p}{RT}\right),$$

$$C_p = C_v + R \left\{ 1 + \frac{2}{R} \frac{dB}{dT} p + \left[ B^2 - 4TB \frac{dB}{dT} + \right. \right. \\ \left. \left. + T^2 \left(\frac{dB}{dT}\right)^2 - C + 2T \frac{dC}{dT} \right] \frac{p^2}{R^2 T^2} \right\} \dots (5)$$

Uit (4) en (5) zijn dus de soortelijke warmten bekend.

Om nu de voortplantingssnelheid van het geluid als functie van  $p$  te kennen, moeten we  $C_p/C_v$  in afhankelijkheid van de druk berekenen. Dit is mogelijk door de relatie

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v.$$

Drukken we  $p$  uit in  $v$  met behulp van (2) en integreren we  $v$  tusschen de grenzen  $v$  en  $\infty$  dan komt er:

$$C_{v\infty} - C_v = p \left( 2 \frac{dB}{dT} + T \frac{d^2 B}{dT^2} \right) - \frac{p^2}{RT} \left( 2B \frac{dB}{dT} + BT \frac{d^2 B}{dT^2} - \frac{dC}{dT} \right).$$

Combineeren we deze vergelijking met (5), dan volgt:

$$C_p = C_{p0} - pT \frac{d^2 B}{dT^2} + p^2 [f(B, C, T)].$$

Door deeling vinden we:

$$\frac{C_p}{C_v} = \left( \frac{C_p}{C_v} \right)_{p=0} \left\{ 1 + \frac{2p}{\lambda R} \left[ \frac{dB}{dT} + \frac{1}{2(\lambda+1)} T \frac{d^2 B}{dT^2} \right] + p^2 f' [B, C, T] \right\} \quad (6)$$

waarin  $\frac{C_{v\infty}}{R}$  door  $\lambda$ , dus  $\frac{C_{p0}}{R}$  door  $\lambda + 1$  vervangen is. Substitueeren we deze uitdrukking in (4), dan komt er:

$$\begin{aligned} \frac{MW^2}{R_M T} &= \frac{C_p}{C_v} \left\{ 1 + 2B \frac{p}{RT} - (2B^2 - 3C) \frac{p^2}{R^2 T^2} \right\} = \\ &= \left( \frac{C_p}{C_v} \right)_{p=0} \left\{ 1 + \frac{2p}{RT} \left( B + \frac{T}{\lambda} \frac{dB}{dT} + \frac{T^2}{2\lambda(\lambda+1)} \frac{d^2 B}{dT^2} \right) + p^2 f''(B, C, T) \right\} \quad (7) \end{aligned}$$

Zoo zien we dus, dat we, door uit te gaan van de speciale vorm der toestandsvergelijking (2), het kwadraat van de voortplantingssnelheid van het geluid in een machtreeks van  $p$  kunnen ontwikkelen.

### § 3. Gevolgtrekkingen.

Is de toestandsvergelijking bekend bij de temperatuur waarbij we de voortplantingssnelheid van het geluid gemeten hebben, dan kunnen we de verhouding der soortelijke warmten direct berekenen met behulp van formule (4). Echter wordt voor de berekening der soortelijke warmten zelf vereischt, dat we in een zeker temperatuurgebied de toestandsvergelijking kennen. We kunnen dan tevens de verhouding  $(C_p/C_v)_{p=0}$  berekenen, waaruit verder volgt  $C_{v\infty}$  d.w.z. de soortelijke warmte voor het oneindig verdunde gas, welke grootte steeds in aanmerking komt voor confrontatie met theoretische uitkomsten omtrent b.v. rotatie- of oscillatietoestanden.

Kennen we echter de toestandsvergelijking niet, dan kunnen we  $C_{v\infty}$  vinden uit een extrapolatie van de voortplantingssnelheden van

het geluid bij verschillende drukken naar  $p=0$ . Immers is  $W_0$  de geëxtrapoleerde voortplantingssnelheid, dan is:

$$(C_p/C_v)_{p=0} = \frac{M W_0^2}{R_M T}.$$

Uit (7) blijkt, dat we uit metingen van de voortplantingssnelheid in afhankelijkheid van de druk bij een bepaalde temperatuur de grootheid  $S$

$$S = B + \frac{T}{\lambda} \frac{dB}{dT} + \frac{T^2}{2\lambda(\lambda+1)} \frac{d^2B}{dT^2}$$

kunnen berekenen. Deze  $S$  hangt samen met de helling van de raaklijn aan de isotherm  $W^2 = f(p)$  voor  $p=0$ . Meten we nu deze grootheid in afhankelijkheid van de temperatuur, dan is door integratie van een differentiaalvergelijking de temperatuurafhankelijkheid van  $B$  bekend. Echter moeten daartoe twee integratieconstanten vastgelegd worden, zoodat het steeds noodig is, zooals in § 1 reeds is opgemerkt, het meetgebied te koppelen aan een temperatuurgebied, waarin de tweede viriaalcoëfficiënt wel bekend is. Bovendien blijft deze methode alleen geschikt tot het vastleggen van de tweede viriaalcoëfficiënt, daar een nauwkeurige bepaling van coëfficiënten van hogere machten van  $p$  in (7) veel grootere nauwkeurigheden zou vereischen.

#### § 4. Integratie der $S$ -functie.

De integratie kan op twee manieren geschieden. Vooreerst kunnen we een empirische kromme  $S = f(T)$ , b.v. een machtreeks in  $\frac{1}{T}$ , uit de uitkomsten van  $S$  bij verschillende temperaturen berekenen en dan de exacte oplossing van de differentiaalvergelijking neerschrijven. Deze zal dan weer een machtreeks in  $\frac{1}{T}$  bevatten met hetzelfde aantal, doch in grootte verschillende, coëfficiënten als in de  $S$ -kromme voorkwamen. Bovendien bevat deze oplossing nog twee termen  $\frac{m}{T^2} \cos(\alpha(\lambda) \ln T)$  en  $\frac{n}{T^2} \sin(\alpha(\lambda) \ln T)$ , die de beide integratieconstanten  $m$  en  $n$  bevatten; deze moeten vastgelegd wor-

den door twee bekende waarden van  $B$ , die in een hooger temperatuurgebied kunnen liggen als men zeker is, dat de berekende  $S$ -kromme tot aan dit temperatuurgebied nog juist is.

Deze methode is slechts dan mogelijk als  $\lambda$  onafhankelijk is van de temperatuur. Is dit niet het geval dan vervalt de homogeniteit der differentiaalvergelijking en wordt de vorm ervan te gecompliceerd. Een tweede methode is de volgende:

Men gaat uit van een temperatuurafhankelijkheid van  $B$ , ontwikkeld naar machten van  $\frac{1}{T}$  met nog onbekende coëfficiënten. (Dat men steeds  $\frac{1}{T}$  als veranderlijke kiest vindt zijn oorzaak in het feit, dat  $B$  uitgedrukt in de constanten uit de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS lineair in  $\frac{1}{T}$  blijkt te zijn). B.v. stel

$$B = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{T^3} + \frac{e}{T^4} \cdot \dots \quad (8)$$

Het aantal termen dient men grooter te nemen al naar het temperatuurgebied, dat men representeeren wil, grooter is. Nu kan  $S$  in dezelfde coëfficiënten uitgedrukt worden. Men vindt:

$$S = a + \frac{b}{T} \frac{\lambda}{\lambda + 1} + \frac{c}{T^2} \frac{\lambda^2 - \lambda + 1}{\lambda(\lambda + 1)} + \frac{d}{T^3} \frac{\lambda^2 - 2\lambda + 3}{\lambda(\lambda + 1)} + \left. \begin{array}{l} \\ \\ + \frac{e}{T^4} \frac{\lambda^2 - 3\lambda + 6}{\lambda(\lambda + 1)} \end{array} \right\} \quad (9)$$

Men kan nu een aantal, zeg b.v.  $n$ , meetpunten van  $S$  combineeren met twee waarden van  $B$  in een temperatuurgebied waar deze bekend zijn, zoodanig dat men  $n + 2$  lineaire algebraïsche vergelijkingen in de coëfficiënten  $a, b \dots$  verkrijgt, waaruit zij zijn op te lossen, als het aantal coëfficiënten juist gelijk  $n + 2$  is. Indien men het aantal coëfficiënten grooter wil nemen dan  $n + 2$ , kan men in genoemd temperatuurgebied nog enkele willekeurige functies van  $B$  (b.v. de  $S$ -functie) numeriek berekenen en als verdere vergelijkingen aan de bovenstaande toevoegen. Heeft men echter méér vergelijkingen dan het aantal coëfficiënten tot zijn beschikking, dan kan men met de methode der kleinste quadraten te werk gaan.

Met deze integratiemethode kan  $\lambda$  afhankelijk zijn van de temperatuur; men hoeft daarmede slechts rekening te houden bij het opstellen der vergelijkingen.

Wij hebben steeds de laatst beschreven methode toegepast.

§ 5. *Practische rekenmethode.*

Ons interesseert dus de grootheid  $\left(\frac{\partial W^2}{\partial p}\right)_{p=0}$  daar

$$S = \frac{1}{W_0^2} \left(\frac{\partial W^2}{\partial p}\right)_{p=0} \cdot \frac{RT}{2}.$$

Om deze grootheid uit de metingen van de voortplantingssnelheid van het geluid te bepalen, moesten we deze tot zoo laag mogelijke drukken voortzetten, daar tenslotte de  $S$  uit een extrapolatie gevonden wordt. Hebben we nu een aantal meetpunten bij verschillende drukken, dan leggen we daardoor een eerste- of tweedegraadskromme in de druk en bepalen de coëfficiënten hiervan met behulp van de methode der kleinste quadraten. Is a priori de verhouding der soortelijke warmten bij  $p=0$  bekend, dan kan men hieruit de voortplantingssnelheid van het geluid berekenen en aan de waarnemingspunten toevoegen; de nauwkeurigheid van de coëfficiënt van  $p$  in de isotherm wordt hierdoor grooter.

We hebben dus de coëfficiënten b.v. in de vergelijking

$$W = W_0(1 + sp)$$

berekend. Dan volgen direct de grootheden  $(C_p/C_v)_{p=0}$  (uit  $W_0$ ) en  $S$ , door de betrekking

$$S = RTs.$$

Uit  $(C_p/C_v)_{p=0}$  kan men nu de waarde van  $\lambda$  berekenen, noodig voor de integratie van de  $S$ -kromme.

Hebben we eenmaal het verloop van  $B$  met de temperatuur vastgelegd, dan kunnen we overgaan tot het berekenen van de soortelijke warmten met behulp van de formules (4)—(5) in § 2. In veel gevallen zal het niet noodig zijn de  $C$ 's in aanmerking te nemen, doch is dit wel noodig en is de toestandsvergelijking in het betref-

fende temperatuurgebied onbekend, dan kan men zijn toevlucht nemen tot de „gemiddelde empirische gereduceerde toestandsvergelijking VII" van KAMERLINGH ONNES <sup>1)</sup>). In hoeverre we zodoende betrouwbare waarden voor de C's verkrijgen, blijve hier buiten beschouwing. Meestal kan echter een aanzienlijke fout in de waarde van C toegelaten worden, voordat de uitkomsten der soortelijke warmten beïnvloed worden.

In temperatuurgebieden, waar de toestandsvergelijking bekend is, kunnen metingen van de wijze waarop de voortplantingssnelheid van het geluid van de druk afhangt als een controle dienen.

---

<sup>1)</sup> Zie H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM, *Encycl. d. Math. Wiss.* V, 10, 615, 1912. *Comm. Leiden*, Suppl. N<sup>o</sup>. 23, 117.



### HOOFDSTUK III.

#### Apparatuur voor het meten van de voortplantingssnelheid van het geluid <sup>1)</sup>).

##### § 1. *Algemeene methode.*

We zullen nu overgaan tot de beschrijving der apparatuur zooals deze oorspronkelijk is opgebouwd door KEESOM en v. ITTERBEEK <sup>2)</sup> en waarmede reeds vóór ons door hen eenige gassen bij lage temperaturen zijn onderzocht. Met enkele wijzigingen was deze bruikbaar voor de metingen van zuurstof en stikstof; voor waterstof en neon echter hebben we belangrijke veranderingen of aanvullingen moeten aanbrengen. We beschrijven in dit hoofdstuk eerst de algemeene apparatuur, welke bij alle metingen is gebruikt, terwijl zekere bijzonderheden voor elk gas in de betreffende hoofdstukken behandeld zullen worden.

De voortplantingssnelheid wordt gemeten door het bepalen van resonanties in een kolom van het te onderzoeken gas. De frequenties waarbij deze resonanties gemeten zijn liggen in het hoorbare gebied, zoodat dus het afstemmen met het gehoor kan worden bewerkstelligd. Genoemde experimentatoren gebruikten oorspronkelijk de methode van QUINCKE, d.w.z. zij werkten met constante frequentie, terwijl de lengte der gaskolom op maximale resonantie ingesteld werd. Het varieeren van de lengte van de resonator geschiedde door het op en neer bewegen van een zuiger in de cylinder door middel van een tandheugel. Dit maakte een vacuum-afdichtende pakkingbus, door welke de buis, waaraan de zuiger bevestigd

---

<sup>1)</sup> Grootte dank ben ik verschuldigd aan de geheele technische staf van het Kamerlingh Onnes laboratorium voor zijn kundige hulp in het vervaardigen en opstellen der apparatuur. Speciale dank nog aan de heeren L. NEUTEBOOM, H. J. WISMEYER, L. W. MULLER en H. KUYPERS, van wie ik steeds een zéér prettige samenwerking en grootte behulpzaamheid kon verwachten.

<sup>2)</sup> W. H. KEESOM en A. v. ITTERBEEK, *Comm. Leiden*, N<sup>o</sup>. 209a.

was, moest kunnen schuiven, noodzakelijk. Hoewel de pakkingbus boven de cryostaatkap was aangebracht, bleef het moeilijk de afdichting goed te houden bij het koelen van de resonator, terwijl vastvriezen moest verhinderd worden. Daartoe moest gedurende het vullen van het cryostaatglas de zuiger steeds op en neer bewogen worden. De standen van de zuiger waarbij resonantie optrad konden met behulp van een kathetometer afgelezen worden. Men meet zoo dus direct de golflengte. Al spoedig is men van deze methode afge- stap, niettegenstaande de voordeelen welke ze biedt, en overgegaan tot het gebruik van een gesloten resonator met constante lengte en variabele frequentie.

We zullen nu achtereenvolgens de verschillende onderdeelen van de meetapparatuur behandelen. Deze onderdeelen zijn :

- 1<sup>o</sup>. de cryostaatopstelling,
- 2<sup>o</sup>. de toongenerator,
- 3<sup>o</sup>. de frequentiemeetapparatuur,
- 4<sup>o</sup>. de resonantie-indicator.

### § 2. De cryostaatopstelling.

De resonator bestaat uit een geel- of roodkoperen aan de binnen- zijde gepolijste buis, welke aan de onder- en bovenzijde afgesloten

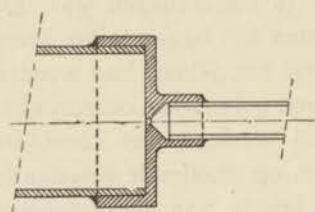


Fig. 3. Eindprofiel van de resonator.

is door een doorboord plat deksel. Het profiel der openingen ziet men in fig. 3. We hebben bij alle experimen- ten de grootte der openingen hetzelfde, nl. diameter 1 mm, gehouden. De lengte der openingen, ook 1 mm, is zoo klein mogelijk gehouden met het oog op minimale demping der ge- luidsgolven. De wanddikte van de

resonator bedraagt ongeveer 1.5 mm. Nieuwzilveren buisjes van 6 mm diam. leiden van de eindopeningen naar telefoon en microfoon en/of stetoscoop (zie fig. 4 en 5). De telefoon welke de geluidsgolven in de resonator teweegbrengt, is gemonteerd in een metalen omhulsel (zie fig. 4). Ze is in watten opgehangen teneinde het geluid naar buiten zooveel mogelijk te dempen. Daarom is ook het metalen omhulsel nog door een geluiddempende stof omgeven. De

resonanties, welke door het varieren van de frequentie in de gaskolom

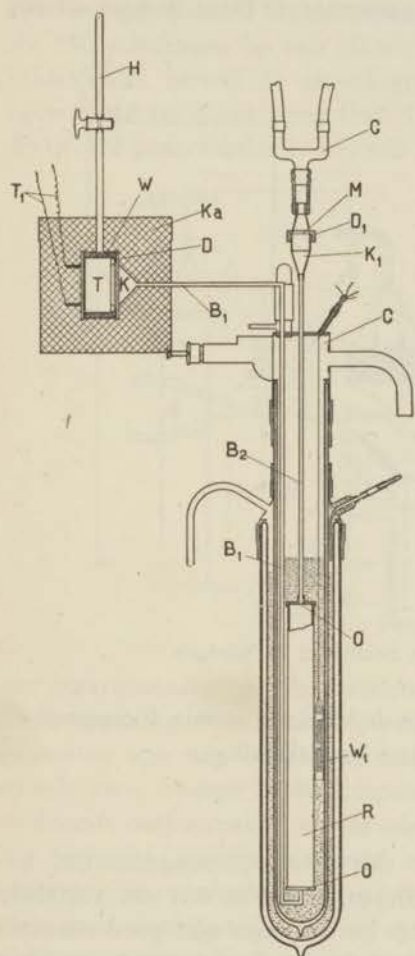


Fig. 4. Cryostaat-opstelling.

ontstaan, worden waargenomen met behulp van een stetoscoop indien men met een gasdruk werkt, welke niet veel van één atmosfeer afwijkt, daar anders het membraan in de stetoscoop te strak gespannen staat, echter door middel van een microfoon indien men met lagere gasdrukken werkt. Wij gebruikten steeds een koolmicrofoon, welke evenals de telefoon elastisch in een metalen doos is opgehangen. Bovendien was toch een stetoscoop gemonteerd om bij atmosferische druk de maxima op te sporen. Zoolwel telefoon- als microfoondoos waren met een gummisok aan de nieuwzilverbuisjes naar de resonator verbonden, teneinde zooveel mogelijk directe geluids-overdracht te voorkomen. Beide omhulsels waren geaard, evenals de afscherming der microfoonleidingen.

De temperatuur in de cryostaat werd constant gehouden en bepaald door middel van één of twee *Pt*-weerstandsthermometers, waarvan de weerstand

in een bepaalde galvanometerschakeling, de z.g. „overgrijpende nevensluiting”, werd gemeten. Gebruikten we een resonator van groote lengte (80 cm), dan werd deze van roodkoper vervaardigd, teneinde temperatuurverschillen onder en boven (als gevolg van het verschil in hydrostatische druk in de koelvloeistof) door groote warmtegeleiding zooveel mogelijk tegen te gaan. Genoemde resonatorlengte maakte het gebruik van een vacuumglas van 115 cm lengte

noodzakelijk. Bij vullingen van dit lange glas met vloeibaar aethyleen, werd nog een roerder gemonteerd. Deze bestaat uit een

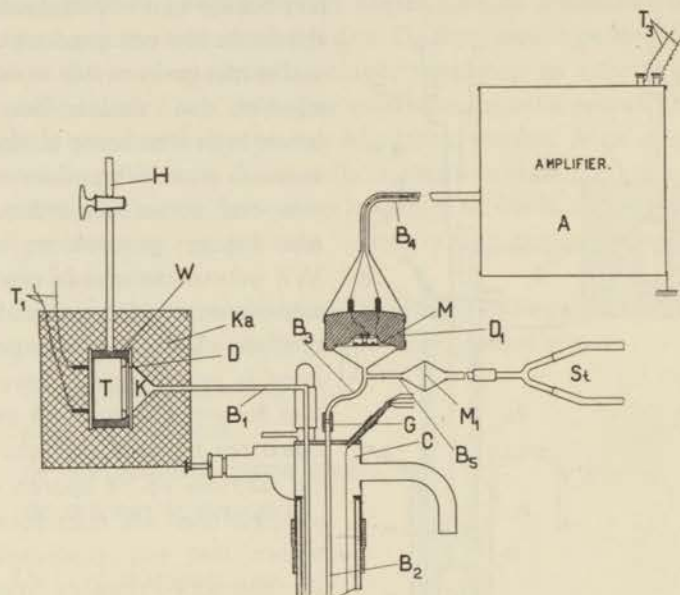


Fig. 5. Cryostaat met microfoon en telefoon.

verticale buis, waarin een zuigertje de vloeistof steeds doorpompt en zoo een gestadige vloeistofcirculatie bewerkstelligt.

### § 3. Toongenerator.

Oorspronkelijk gebruikten we een zwevingstoongenerator, bestaande uit twee hoogfrequentkringen, waarvan één een variabele capaciteit bevatte. Deze had echter het bezwaar niet goed constant te zijn. Door betere afscherming had dit euvel reeds voor een groot deel verholpen kunnen worden. We zijn echter overgegaan tot een andere schakeling, nl. een teruggekoppeld systeem met de eigenfrequentie in het hoorbare gebied. Zij bevatte een parallelkring van capaciteit en zelfinductie. Teneinde voldoende lage frequenties te kunnen verwezenlijken (500—4000 H) moesten capaciteit en zelfinductie groot zijn. De capaciteit bestond uit een van drie decaden voorziene capaciteitsbank der Cambridge Instr. Company. De verdelingen zijn 1—0.1  $\mu$ F, 0.1—0.01  $\mu$ F en 0.01—0.001  $\mu$ F. Parallel

aan deze bank was nog een continu-variabele condensator van 1000 cm geschakeld. De zelfinductie bestond uit een in 4 lagen van elk 450 windingen op een glazen buis van 11 cm diameter gewikkelde spoel, terwijl de terugkoppelspoel 8000 windingen bevatte (gewikkeld op 8 cm diameter). De schakeling is in fig. 6 aangegeven. De generatorlamp was een Philips A 442 dubbelroosterlamp.

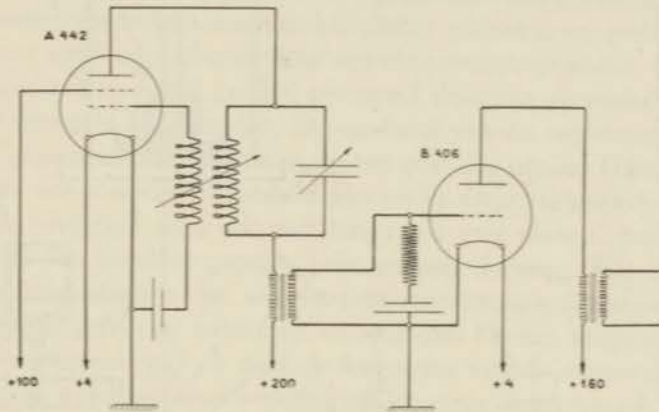


Fig. 6. Toongenerator.

met plaatsspanning en schermroosterspanning van 200 resp. 100 Volt. Deze spanningen werden geleverd door accubatterijen. Achter de generator was een tweelamps-transformatorversterker geschakeld, waarin twee Philips B 406 lampen. Op deze manier verkregen we voldoende outputenergie om de telefoon aan de resonator te voeden. Zij kon nog worden geregeld met een potentiometer tusschen generator en versterker. De gloeistroom der generatorlamp werd zeer goed constant gehouden op 0.9 A, daar variaties in deze gloeistroom direct kleine frequentievariaties tengevolge hadden. Het geheel was met metaal afgeschermd; zoo bleek ook de frequentie zeer goed constant.

#### § 4. Frequentie-meetinrichting. Zie fig. 7.

Teneinde de frequenties waarbij de resonanties optraden te kunnen meten, hebben we een oscillograaf gebouwd. Deze bestond in hoofdzaak uit een snaargalvanometer, waarin een platinasnaar van  $4 \mu$  dikte gemonteerd was. De spanning der snaar moest ingesteld

worden om een voldoende groote amplitude te verkrijgen, hetgeen geschiedde met behulp van een verdeelde schroefkop met fijne

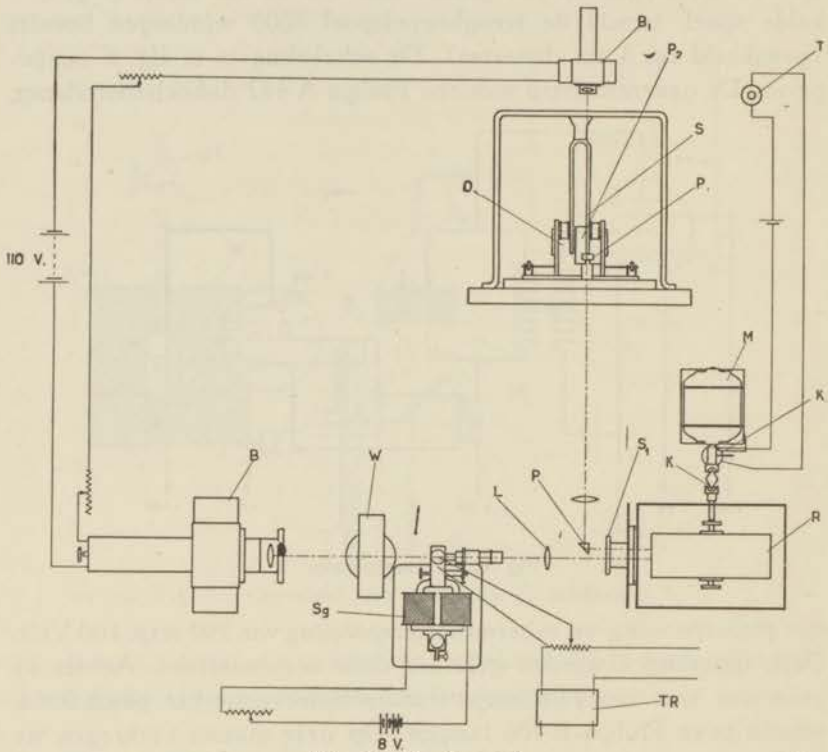


Fig. 7. Oscillograaf.

spoed. De snaar was zoodanig gemonteerd, dat hij gemakkelijk door een nieuwe kon worden vervangen. We gebruikten Wollastondraad. De snaargalvanometer was aangesloten aan een potentiometer, welke in serie met de telefoon geschakeld was. De bekrachtigingspoel van de galvanometer werd gevoed door een 6 Volts accubatterij.

Met behulp van een koolbooglamp en een lenzensysteem werd een scherp beeld van het middengedeelte der snaar op een draaiende trommel, welke in een camera was aangebracht, geprojecteerd; vlak voor de trommel bevond zich een cylinderlens. Op deze trommel werd een strook fotografisch papier gespannen. Aanvankelijk ge-

bruikten we Wellington-Bromide-papier, doch nadat de kwaliteit welke voor ons doel werd vereischt (voldoende hardheid en groote gevoeligheid) niet meer werd vervaardigd, zijn we overgegaan op Gevaert „electrotype” cardiographen-papier. Vóór de camera bevond zich een gordijnsluit, welke op „tijd” was afgesteld. Door middel van een electromagneetje, dat bekrachtigd werd door een stroom over een onderbreker welke gedurende één omwenteling van de trommel contact maakte, werd de sluit, geopend en gesloten. De trommel werd aangedreven door een electromotortje van  $\pm 1/16$  P.K. waarvan het toerental ( $\pm 100$  per min.) door een voorschakelweerstand geregeld kon worden. De snelheid van de registreertrommel werd gemeten door tijdmerken op het gevoelig papier. Hiertoe hadden we een stemvork opgesteld aan welks ééne been een doorboord plaatje bevestigd was, dat zich langs een vast plaatje, waarin een opening van dezelfde grootte, heen en weer bewoog. Het licht van een wolfraamlampje viel, via een lenzensysteem en deze openingen, ook op het gevoelig papier op de trommel. Hierop krijgen we dus donkere stippen, met de dubbele frequentie van de stemvork, naast de lichte wisselstroomafbeelding op donkere achtergrond van de snaar. Het aantal perioden op een bepaalde lengte wordt voor beide beelden uitgeteld. Een eenvoudige berekening levert direct de frequentie der sinuslijn, indien die der registratiestemvork bekend is.

De stemvork (133 H) wordt in trilling gehouden door electromagneetjes tegenover beide beenen. Zij zijn in een triodeschakeling zoodanig opgenomen, dat een teruggekoppeld systeem ontstaat. De stemvork werd voor en na iedere meting geijkt met een standaardstemvork der Cambridge Instr. Cy. met periodetal 300 H, gegarandeerd tot  $1/1000$ . Voor de aandrijving van deze stemvork is een triodekring bijgeleverd. Bij de ijking werd de output hiervan over de potentiometer van de snaargalvanometer geschakeld, zoodat we dus de beide stemvorkfrequenties naast elkaar op het gevoelig papier verkregen.

Met deze oscillograaf is het mogelijk frequenties tot 3000 H te registreren. Willen we hogere frequenties kunnen meten, dan zou de constructie veel gecompliceerder worden, b.v. grootere schroefkopoverbrenging, dunnere snaar in vacuum gemonteerd en derg. Er bestaan snaargalvanometers, welke frequenties tot 40.000 H registreren!

§ 5. *De resonantie-indicator.*

De eenvoudigste methode om de resonantiemaxima te bepalen, is het afluisteren van de resonanties in de stetoscoop. Dit is echter alleen mogelijk met gasdrukken in de resonator, welke niet veel afwijken van één atmosfeer, b.v. tot drukken van  $\pm 60$  cm. Lagere drukken zullen het membraantje in de stetoscoop eenzijdig belasten, zoodat zijn eigenfrequentie zeer veel hoger komt te liggen dan de gebruikte frequenties. De geluidstrillingen worden nagenoeg niet doorgelaten, daar het membraantje nog een dikte van 0.02 mm moest hebben om een eenzijdige druk van één atmosfeer te kunnen doorstaan. Daarom moesten we dan gebruik maken van een microfoon (koolmicrofoon), in de gasruimte gemonteerd. We moesten ervoor zorgen, dat de ruimte in het microfoontje achter de koolplaat door

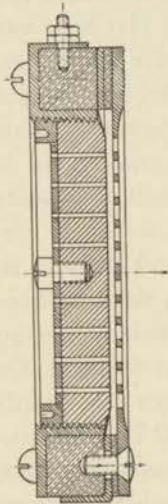


Fig. 8. Condensator-microfoon.

voldoende groote openingen met de gasruimte in verbinding stond om het springen der koolplaat bij evacueeren te voorkomen. Achter de microfoon was een 3-lamps laagfrequentversterker (transformatorversterker) geschakeld. Zoo konden we dus de resonanties door middel van een koptelefoon waarnemen. Teneinde directe inductie van generator op microfoonversterker te vermijden hebben we deze, inclusief batterijen, in geaarde metalen dozen geplaatst. Dit was van belang voor het waarnemen van maxima bij lage gasdrukken, waarbij uiteraard de microfoon slechts weinig geluidsenergie ontvangt. Echter bleef dan de ruisch, welke karakteristiek is voor de koolmicrofoon, nog hinderlijk. We hebben daarom een andere microfoon gemaakt, nl. een condensatormicrofoon. Hiervoor hadden we een geheel andere versterker noodig. De microfoon (fig. 8) is ontworpen naar het RIEGGERSche principe<sup>1)</sup>, evenals de versterkerschakeling. Het essentieele van de schakeling is deze: De microfoon is als capaciteit in een hoogfrequentgenerator geschakeld. Deze is inductief gekoppeld aan een tweede trillingsketen, welke een geschikte frequentie karakteristiek bezit. De eigenfrequentie van de generator ligt iets naast die der

<sup>1)</sup> H. RIEGGER, Wiss. Veröf. a. d. Siemens Konz. IV, 2, 200, 1927.



tweede keten, dus op het steile gedeelte van de amplitude-frequentiekromme van deze. Frequentiemodulaties in de generator tengevolge van de capaciteitsmodulaties in de condensatormicrofoon hebben stroomamplitudevariatiën in de gekoppelde keten tengevolge. De amplitude-gemoduleerde hoogfrequenttrillingen in de tweede trillingskring worden nu gedetecteerd (roosterdetectie) en versterkt in een twee-lamps laagfrequentversterker. De schakeling ziet men uit fig. 9.

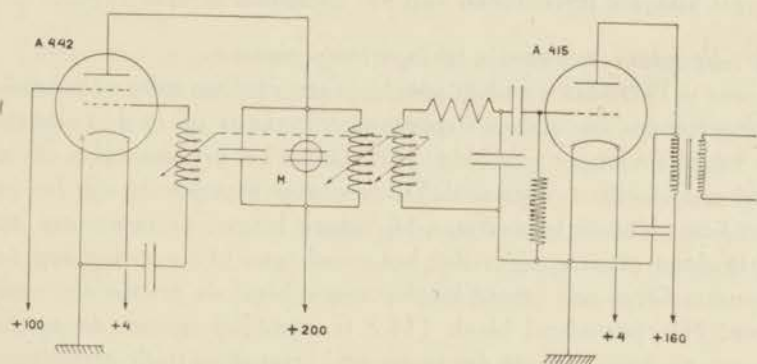


Fig. 9. Schakeling van de condensatormicrofoon.

We hebben met deze microfoon reeds goede resultaten bereikt. De tijd heeft ons echter ontbroken om de microfoon in de apparatuur in te bouwen, zoodat alle metingen nog met de koolmicrofoon zijn uitgevoerd.

Een meting verliep nu als volgt. Door middel van de stetoscoop werd een resonantiemaximum eerst globaal opgespoord, door het varieeren van de capaciteit in de bank, welke bij de cryostaatopstelling geplaatst was. Daarna werd de snaar van de snaargalvanometer op deze frequentie afgestemd. Nu werd de juiste capaciteit ingesteld, waarbij dus ook gebruik werd gemaakt van de draaicondensator, en direct daarop de frequentie gefotografeerd. Zoo namen we enkele opnamen, event. van verschillende maxima, achter elkaar. De gasdruk in de resonator werd vóór en na elke meting afgelezen op een gesloten manometer met behulp van een kathetometer. Moest bij lagere drukken gemeten worden, dan zochten we eerst, indien daarvoor de verzadigingsgrens van het gas in de resonator niet overschreden werd, bij ongeveer atmosferische druk de maxima op met be-

hulp van de stetoscoop, waarna we gedurende de drukverlaging deze maxima geleidelijk in de telefoon konden volgen, zoodat we dus niet in de war konden raken met geluidsmaxima, afkomstig van eigen-frequenties van geluidsbron en derg., welke bij lage gasdrukken gemakkelijk tot vergissingen aanleiding gaven. Van de z.g. onharmonische eigenresonanties van de resonator, welke ontstaan door transversale trillingen in de gaskolom, konden we niets bemerken. Bij de gebruikte afmetingen van de resonator ontstaan deze eerst bij veel hoogere boventonen van het harmonische spectrum.

§ 6. *Spontane resonantie bij lage temperaturen.*

Door V. ITTERBEEK en KEESOM<sup>1)</sup> is een merkwaardig verschijnsel waargenomen. Er trad een spontane resonantie op in de resonator met variabele lengte (zie bldz. 27), zoodra het cryostaatglas gevuld werd met vloeibare waterstof. De resonator was gevuld met helium. Men kon, door af te stemmen bij zekere lengte, de resonantie zóó heftig doen plaatsvinden, dat het membraan in de stetoscoop zou scheuren. Over een groote lengtevariatie bleef de resonantie voortduren. Het periodetal bleek 144.2 te zijn. Zij is met de nieuwe constructie (vaste lengte der resonator), met gewijzigde afmetingen, niet meer opgetreden.

Een soortgelijk verschijnsel hebben we bij verschillende gelegenheden ook geobserveerd in de verbindingsbuis tusschen de helium-liquefactor en een transportglas, met behulp waarvan vloeibaar helium gedistribueerd wordt. De verbinding tusschen beide komt tot stand doordat de glazen vacuumbuis, welke buiten het glas uitsteekt, om de metalen vacuumhevelbuis van de liquefactor heen geschoven wordt met een speling van 0.5 mm, terwijl de afdichting bewerkstelligd wordt door een gummisokje. De glazen vacuumbuis heeft een lengte van  $\pm 55$  cm en mondt boven in de transportcryostaat uit, steekt dus niet in de vloeistof. Zij schuift ongeveer 24 cm over de metalen buis, welke onderaan met een kraan gesloten is. Bij zekere stand van de beide buizen ten opzichte van elkaar geraakte het gas in het transportglas in trilling, bemerkbaar aan het gummisokje, waaraan de vibratie voelbaar was. De frequentie schatten we op 30 H. De vibratie had een sterke verdamping van het helium tengevolge, die ophield, zoodra het glas slechts enkele cm omhoog of omlaag geschoven werd.

1) A. V. ITTERBEEK en W. H. KEESOM, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 209c.

## HOOFDSTUK IV.

### Invloed van de resonator op de voortplantingssnelheid van het geluid.

#### § 1. *Inleiding.*

Sinds lang is gebleken, dat de metingen van de voortplantingssnelheid van het geluid in resonatoren kleinere waarden opleverden dan die in de vrije ruimte. Voor lucht b.v. was het verschil gemakkelijk op de proef te stellen. De daarbij vaak gebruikte methode van KUNDT levert echter nog een complicatie op, nl. de aanwezigheid van het poeder, ter constateering van de resonantie. Dit is ook een oorzaak van verkleining der voortplantingssnelheid, hetgeen gebleken is uit experimenten met verschillende hoeveelheid en hoedanigheid van het poeder.

Teneinde de verkleining van de voortplantingssnelheid van het geluid in buizen, tengevolge van wrijving aan en warmte-uitwisseling met de wand, in rekening te kunnen brengen, heeft KIRCHHOFF<sup>1)</sup> een door HELMHOLTZ<sup>2)</sup> opgestelde theorie verder ontwikkeld.

KIRCHHOFF gaat echter uit van enkele veronderstellingen, die in de practijk zeker niet verwezenlijkt zijn, zoodat de quantitative overeenstemming met het experiment a priori niet verwacht kan worden. In hoeverre echter de invoering van die veronderstellingen de uitkomsten beïnvloedt, zullen we aan de hand van metingen kunnen controleeren. Er bestaan zeer veel metingen van verschillende experimentatoren, die gericht zijn op de verificatie van de theorie van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ; we constateeren evenwel, dat vele dezer metingen tot tegenstrijdige conclusies leiden. Gezien de meetnauwkeurigheid welke vereischt wordt om iets met zekerheid omtrent de correctie te besluiten, gelooven we dat vele van die metingen daartoe niet kunnen dienen. Ook onze metingen die speciaal met het oog op de correctie zijn uitgevoerd zullen niet

---

1) G. KIRCHHOFF, *Ann. d. Phys.*, **134**, 177, 1868.

2) H. v. HELMHOLTZ, *Crelles Journal*, **57**, 1, 1859.

kunnen dienen ter beoordeeling van de juistheid van de structuur van de formule van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ, echter wel om na te gaan of we met behulp van die formule onze meetresultaten kunnen corrigeren, zoodanig dat de gecorrigeerde waarden binnen de nauwkeurigheidsgrenzen kloppen met de theoretisch te berekenen waarden. Dit is voor ons voldoende. Voor een juiste controle van de structuur der formule zou onze absolute nauwkeurigheid een factor 10 moeten worden opgevoerd.

We merken bovendien op dat een controle van de KIRCHHOFF-HELMHOLTZ-formule niet zonder meer mogelijk is voor het geval dat we gebruik maken van een resonator met constante lengte en variabele frequentie, daar zich nu twee effecten superponeeren, t.w. de invloed van de resonatorwand op de voortplantingssnelheid van het geluid en de invloed van de eindopeningen op de ligging der knoopvlakken aan de eindwanden van de resonator.

## § 2. De KIRCHHOFF-HELMHOLTZ-correctie.

HELMHOLTZ (loc. cit.) stelde het eerst een formule op voor de invloed van de resonatorwand, door welke de bewegingen der gasdeeltjes geremd worden tengevolge van de inwendige wrijving in het gas. Eenige tijd later heeft KIRCHHOFF de theorie van HELMHOLTZ verder ontwikkeld, waarbij hij ook de warmtegeleiding in het gas in aanmerking nam. KIRCHHOFF veronderstelde de wrijving en warmte-uitwisseling aan de wand van de resonator oneindig groot, d.w.z. hij veronderstelde dat de warmtecapaciteit oneindig groot en de buitenste gaslaag vast aan de wand gekoppeld is. Dit is de reden waarom grootheden welke deze warmteoverdracht en wrijving aan het oppervlak zouden representeren, niet in de formule voorkomen.

Echter zullen deze veronderstellingen in de practijk niet verwezenlijkt zijn.

Volgens KIRCHHOFF-HELMHOLTZ wordt de correctie in een resonator met diameter  $D$  voorgesteld door de vorm

$$\Delta W = W \cdot \frac{c}{D\sqrt{\pi\nu}} \dots \dots \dots (1)$$

waarin  $W$  de voortplantingssnelheid van het geluid in het vrije gas,  $\nu$  de frequentie en  $c$  een constante is, welke in de oorspronkelijke theorie van HELMHOLTZ alleen samenhang met de kinematische

viscositeitscoëfficiënt  $\eta'$  van het gas, doch die door KIRCHHOFF nader berekend is als te zijn :

$$c = \sqrt{\frac{\eta}{\rho}} + (W/W_N - W_N/W) \sqrt{\frac{\mu}{\rho \cdot c_v}} \dots \dots (2)$$

Hierin beteekent  $\eta$  de (physische) viscositeitscoëfficiënt,  $W_N$  de NEWTONSche voortplantingssnelheid (isothermische toestandsveranderingen),  $\mu$ ,  $\rho$  en  $c_v$  resp. de warmtegeleidingscoëfficiënt, dichtheid en soortelijke warmte bij constant volume van het gas. De formule laat zich nog iets anders schrijven :

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{1}{DV\pi\nu\rho} \left[ \sqrt{\eta} + (\sqrt{C_p/C_v} - \sqrt{C_v/C_p}) \sqrt{\frac{\mu}{c_v}} \right] \dots (3)$$

$D$  is de resonatordiameter.

A priori is te verwachten dat ook bij de voortplanting van het geluid in de vrije ruimte de warmtegeleiding en wrijving een rol spelen; doch bij normale frequenties en geluidssterkten blijken zij nog geen merkbare invloed te hebben. Zoodra echter een vaste, warmtegeleidende wand in het geluidsveld geplaatst wordt zal een warmteuitwisseling met deze wand plaatsvinden, terwijl nu ook de beweging der gasdeeltjes méér geremd zal worden tengevolge van de adhaesie. Het is dus niet verwonderlijk dat wel de warmtegeleiding en inwendige wrijving van het gas in de formule voorkomen en niet de parameters welke de warmteuitwisseling met en de wrijving aan de wand zouden representeeren. Dit is een gevolg van de bovengenoemde idealisatie.

THIESSEN <sup>1)</sup> ontwikkelde de theorie van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ zoodanig, dat hij ook rekening hield met de eindige lengte van de resonator; zoo nam hij ook de invloed der eindwanden in de berekening op. Hij komt dan tot de volgende formule :

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{c}{DV\pi\nu} - \frac{c'}{lV\pi\nu} \dots \dots \dots (4)$$

waarin  $c' = c - \sqrt{\eta'}$  en  $l$  de lengte van de resonator is.

<sup>1)</sup> M. THIESSEN, Ann. d. Phys. 24, 401, 1907.

SCHWEIKERT <sup>1)</sup> geeft de volgende correctieformule :

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{1}{l\pi} \frac{\gamma}{DV_{\pi v}} \dots \dots \dots (5)$$

Men moet natuurlijk twee oorzaken van lengte-correctie uit elkaar houden. Ten eerste zal er een onzekerheid zijn tengevolge van de niet volkomen reflexie aan de eindwanden, hetgeen een verschuiving der knopen, dus een schijnbare verandering van voortplantingssnelheid tengevolge heeft; deze correctie is echter veel kleiner dan die tengevolge van wrijving aan en warmteuitwisseling met de wand. Ten tweede heeft men de invloed der openingen in de eindwanden, welke grooter is dan die van de onvolkomen reflexie. Deze invloed is duidelijk gedemonstreerd uit experimenten van GRÜNEISEN en MERKEL <sup>2)</sup>, eveneens uit de onze. Practisch komt de zaak hierop neer, dat ook de invloed van de lengte niet door dergelijke eenvoudige formules als bovengenoemde weergegeven kan worden.

We zullen in de volgende paragraaf enkele experimenten, die gedaan zijn bij kamertemperatuur of 0° C om de theoretische correctie te verifiëren, in chronologische volgorde vermelden.

### § 3. *Verificatie der KIRCHHOFF-HELMHOLTZ-formule door vroegere onderzoekers.*

SCHNEEBELI <sup>3)</sup> zegt dat deze formule de correctie quantitatief weergeeft, behalve in zooverre de frequentie-afhankelijkheid niet aan de werkelijkheid beantwoordt.

SEEBECK <sup>4)</sup> kwam tot de conclusie dat de KIRCHHOFF-HELMHOLTZ-formule in het geheel niet juist is. Hij vond de correctie omgekeerd evenredig met  $v^{3/2}$ , terwijl ook een afhankelijkheid van het buismateriaal optrad.

KAYSER <sup>5)</sup> vond voor lucht een empirische waarde van  $c=0.0235$ , terwijl de formule geeft  $c=0.00588$ . Echter paste KAYSER de methode van KUNDT toe.

<sup>1)</sup> G. SCHWEIKERT, Ann. d. Phys. 48, 593, 1915.

<sup>2)</sup> E. GRÜNEISEN en E. MERKEL, Ann. d. Phys. 66, 344, 1921.

<sup>3)</sup> H. SCHNEEBELI, Pogg. Ann., 136, 296, 1869.

<sup>4)</sup> A. SEEBECK, Pogg. Ann., 139, 104, 1870.

<sup>5)</sup> H. KAYSER, Wied. Ann., 2, 218, 1877.

STEVENS <sup>1)</sup> voerde metingen uit in lucht in resonatoren van verschillende diameter en materiaal en bepaalde de correctie uit extrapolatie naar oneindige diameter ( $1/D$ -afhankelijkheid). Zoo vond hij in resonatoren van chamotte en porcelein na extrapolatie dezelfde waarde van de voortplantingssnelheid waardoor dus de  $1/D$ -afhankelijkheid bevestigd is; echter constateerde hij een invloed van het buismateriaal daar voor  $c$  in beide resonatoren 0.010 resp. 0.0074 werd gevonden. Een invloed der eindopeningen was geëlimineerd, doordat hij een resonator van veranderlijke lengte gebruikte. Dat de uitkomst voor  $c$  iets grooter is dan de theoretische waarde, is volgens STEVENS hierdoor te verklaren, dat KIRCHHOFF, zooals hij ook zelf opmerkt, geen rekening heeft gehouden met de warmtestraling. Men zou echter verwachten, dat de  $c$  kleiner uitvalt dan de theoretische waarde, omdat de warmteoverdracht en wrijving aan de wand zeker niet aan de ideale veronderstellingen (zie § 2) beantwoorden, zoodat hun invloed kleiner zal zijn.

SCHULZE <sup>2)</sup> koos de omstandigheden zóó, dat de invloed van de resonator zoo groot mogelijk werd door in zeer nauwe buizen (diam. van  $\pm 1$  mm) te meten volgens de methode van QUINCKE. De metingen kunnen echter geen aanspraak maken op groote nauwkeurigheid, zoodat we er geen conclusies uit kunnen trekken. Een materiaalafhankelijkheid was bemerkbaar. SCHULZE merkt op dat de voortplantingssnelheid door warmtegeleiding en straling slechts tot de NEWTON'sche waarde teruggebracht kan worden. Evenwel zal in dergelijke nauwe resonatoren de wrijving een groote rol gaan spelen, zoodat de NEWTON'sche waarde geen grenswaarde behoeft te zijn.

STURM <sup>3)</sup> mat de voortplantingssnelheid van het geluid in  $CO_2$  en  $H_2$  in resonatoren met diameters, varieerende van 3.5 tot 21 mm volgens de methode van KUNDT en extrapoleerde de uitkomsten van metingen in telkens twee resonatoren naar oneindige diameter volgens een  $1/D$ -afhankelijkheid. Hij vond dat de waarde, volgende uit de extrapolatie, afnam naarmate de beide resonatoren meer in diameter verschilden. Ook bleek de  $c$  grooter te zijn dan de waarde die zij volgens de KIRCHHOFF-HELMHOLTZ-formule zou moeten

1) E. H. STEVENS, Ann. d. Phys. 7, 285, 1902.

2) F. A. SCHULZE, Ann. d. Phys. 13, 1065, 1904.

3) J. STURM, Ann. d. Phys. 14, 822, 1904.

hebben. Voor  $H_2$  waren de afwijkingen groter dan voor  $CO_2$ . STURM heeft de wrijving aan de wand nog kunstmatig vergroot door een gedeelte van de resonatorwand met een ruw oppervlak te bedekken. Daardoor trad een aanmerkelijke vertraging in. Ten onrechte beweert STURM, dat de wrijving aan, en de warmtewisseling met de wand in de afleiding van KIRCHHOFF niet in rekening zijn gebracht.

Metingen van meer recente datum zijn die van DIXON, CAMPBELL en PARKER<sup>1)</sup>. Zij „calibreerden” de resonator met een gas waarvan de voortplantingssnelheid van het geluid in de vrije ruimte bekend is, d.w.z. zij bepaalden eerst  $k$  in:

$$\frac{\Delta W}{W} = k \cdot c \dots \dots \dots (6)$$

waarin  $c$  volgens de KIRCHHOFF-HELMHOLTZ-formule berekend is. Met deze  $k$  corrigeerden zij de uitkomsten van de waarnemingen in dezelfde resonator met het te meten gas bij de calibratie-frequentie.

GRÜNEISEN en MERKEL<sup>2)</sup> hebben zorgvuldige metingen uitgevoerd in  $H_2$  en lucht (vaste resonatorlengte, variabele frequentie). Zij hebben de frequentie van de tot eerste boventoon herleide eigentonen als functie van het ordegetal van de boventoon bepaald in vier verschillende resonatoren en vonden een toename naar lagere ordegetallen. Deze toename is toe te schrijven aan de invloed der eindopeningen. Zij bleek groter te zijn bij kleinere resonatordiameter, bij constant gehouden grootte der openingen, hetgeen klopt met het feit, dat de eigentonen lager werden, naarmate de openingen kleiner waren. Hieruit blijkt dus dat de knoopvlakken binnen de eindvlakken van de resonator liggen en wel des te meer, naarmate de openingen groter zijn.

In een lange resonator zal dit effect relatief kleiner zijn dan in een korte, daar tenslotte alleen de laatste halve golf gedeformeerd wordt. Inderdaad bleek de tot eerste boventoon herleide eigenfrequentie in een korte resonator sneller te stijgen naar lagere ordegetallen. De toename bleek voor  $H_2$  en lucht relatief dezelfde te zijn, dus onafhankelijk van de aard van het gas. GRÜNEISEN en

1) H. B. DIXON, C. CAMPBELL en A. PARKER, Proc. Roy. Soc. 100, 1, 1921.  
2) E. GRÜNEISEN en E. MERKEL, loc. cit.



MERKEL berekenden de  $W_{\infty}$  (= voortplantingssnelheid in vrije ruimte) door extrapolatie, eerst naar oneindige lengte (correctie  $\sim 1/l$ ), dan naar oneindige diameter ( $\sim 1/D$ ), waarna echter nog een kleine lengte-invloed (bemerikbaar bij lage eigenfrequenties) overbleef, hetgeen wel aan de extrapolatie te wijten zal zijn, daar men in het eindresultaat een grootere fout dan die in de afzonderlijke metingen verkrijgt. Tenslotte kwamen zij tot de conclusie, dat de formule van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ quantitatief klopt, echter bleek ook duidelijk, dat deze niet zonder meer is toe te passen op uitkomsten van metingen in een resonator van constante lengte, tenzij bij zeer hoge frequenties ( $> 4000$  H).

SHILLING en PARTINGTON<sup>1)</sup> bepaalden de voortplantingssnelheid van het geluid in enkele gassen met de methode van de constante frequentie en variabele resonatorlengte. Door de uitkomsten van de metingen in 4 verschillende resonatoren te combineren, bepaalden zij voor elke resonator een  $k$  uit formule (6). Zoo verkregen zij overeenstemmende resultaten, doch de correcties bleken een factor 3 tot 10 grooter te zijn dan de theoretische. Deze methode van correctieberekening is becritiseerd door CORNISH en EASTMAN<sup>2)</sup>. Deze hebben de voortplantingssnelheid in  $H_2$  o.a. bij  $0^{\circ}$  C bepaald, óók in resonatoren van verschillende afmetingen, echter bij hogere frequenties ( $> 4000$  H), hetgeen uiteraard minder geschikt is om de correcties experimenteel vast te leggen. Daarom konden zij niets besluiten omtrent de frequentie-afhankelijkheid, hoewel hun frequentiegebied zich uitstrekte van  $\pm 4000$  tot  $\pm 12000$  H. Ter berekening van de correctie voor een bepaalde resonator middelden zij, evenals GRÜNEISEN en MERKEL, de uitkomsten in elke resonator over een groot frequentiegebied en extrapoleerden dan volgens de  $1/D$ -afhankelijkheid. De invloed der eindopeningen werd verwaarloosd, hetgeen zeker geoorloofd is bij genoemde hoge frequenties. Daarna werd de gevonden correctie gemiddeld met die van GRÜNEISEN en MERKEL in hetzelfde frequentiegebied; deze gemiddelde correctie bleek nu te kloppen met de theoretische waarde.

Deze metingen laten dus zien, dat de formule van KIRCHHOFF-

<sup>1)</sup> W. G. SHILLING en J. R. PARTINGTON, Phil. Mag. 3, 273, 1927; ibid 6, 920, 1928.

<sup>2)</sup> R. E. CORNISH en E. D. EASTMAN, Journ. Am. Chem. Soc. 50, 627, 1928; Phys. 33, 90, 258, 1929.

HELMHOLTZ quantitatief goed corrigeert bij deze frequenties; doch dat de juistheid van de structuur ervan niet bevestigd is. Het is daarom vrij veel gezegd als CORNISH en EASTMAN spreken van "the total evidence for the correctness of KIRCHHOFF and HELMHOLTZ is overwelming".

§ 4. *Inrichting onzer metingen in normale waterstof*<sup>1)</sup>.

Gezien de tegenstrijdige opinies omtrent de al of niet betrouwbaarheid van de formule van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ, hebben we besloten om zelf ook enkele experimenten uit te voeren om na te gaan of we met de correctie volgens deze formule genoeg kunnen nemen. Waterstof komt daarvoor op de eerste plaats in aanmerking, daar de correcties toenemen met afnemende dichtheid. We hebben gemeten in normale waterstof.

Hieronder volgt een tabel van de verschillende resonatoren welke bij de metingen zijn gebruikt. Zij zijn alle van geelkoper vervaardigd, uitgezonderd  $R_{IV}$  (roodkoper). Wanddikte 1.5 mm. Dekfels en wand zijn vóór het dichtsoldeeren gepolijst. De vorm der eindopeningen zien we in fig. 3 blz. 28. De metingen bij 0° C geschieden in een cryostaatglas waarin water met smeltend ijs. De temperatuur werd gemeten met behulp van een weerstandsthermometer onderin- en een kwikthermometer bovenin het glas. Voortdurend roeren bewerkstelligde een gelijkmatige temperatuurverdeling.

TABEL III.  
Resonator-afmetingen.

Resonator	Diam. mm.	Lengte 0 °C, mm.
$R_{IV}$	35.0	801.40
$R_{VI}$	62.0	757.18
$R_{VII}$	62.0	377.50
$R_{VIII}$	35.7	379.10
$R_{IX}$	16.4	800.39
$R_X$	16.4	399.85

<sup>1)</sup> Op deze plaats betuig ik mijn erkentelijkheid voor de hulp, die de heer W. BEVELANDER, phil. nat. cand., mij in vele metingen en berekeningen heeft verleend.

§ 5. *Metingen en resultaten bij 0° C.*

a. We hebben de resonantie-frequenties gemeten in de resonatoren  $R_{VII}$ ,  $R_{VIII}$  en  $R_X$  bij ongeveer dezelfde golflengte ( $\nu = 1600$  H) en  $p = 1$  atm.

Daaruit laat zich een schijnbare voortplantingssnelheid  $W_{wgn}$  berekenen met behulp van de betrekking:

$$W_{wgn} = \frac{2}{n} \cdot \nu \cdot l$$

waarin  $\nu$  de frequentie, en  $l$  de inwendige lengte van de resonator voorstelt,  $n$  is het ordegetal van de toon, te rekenen voor de grondtoon  $n = 1$ .

De schijnbare voortplantingssnelheid is gelijk aan de werkelijke voortplantingssnelheid zoodra de invloed der eindopeningen van de resonator verdwijnt.

TABEL IV.

Voortplantingssnelheid van het geluid in normale waterstof bij 0° C.

Datum	Res.	$W_{wgn}$ . m/sec.	$W_{ber}$ . m/sec.	$\Delta W$
20— 9 '33	$R_X$	1240.2	1238.1	- 2.1
10—10	$R_{VIII}$	1250.7	1250.3	+ 0.4
14—12	$R_X$	1236.9	1238.1	+ 1.2
18— 1 '34	$R_{VIII}$	1249.6	1250.3	+ 0.7
23— 1	$R_{VIII}$	1250.3	1250.3	0.0
20— 1	$R_{VII}$	1253.4	1254.7	+ 1.3

Elk van deze uitkomsten is een gemiddelde over 2 à 3 metingen. Voor de resonator  $R_X$  liggen de uitkomsten nogal uit elkaar, hetgeen is toe te schrijven aan de breedte der resonantiemaxima in deze nauwe resonator. De meting van 18 Jan. is met andere waterstof uitgevoerd dan die van 10 Oct., terwijl op 23 Jan. de waterstof vastgemaakt en afgepompt is. In fig. 10 hebben we  $W_{wgn}$  uitgezet als functie van de reciproke diameter van de resonator. Deze figuur

heeft dus betrekking op waarden van  $W_{\text{wgn}}$  voor ongeveer dezelfde golflengte en lengte der resonatoren.

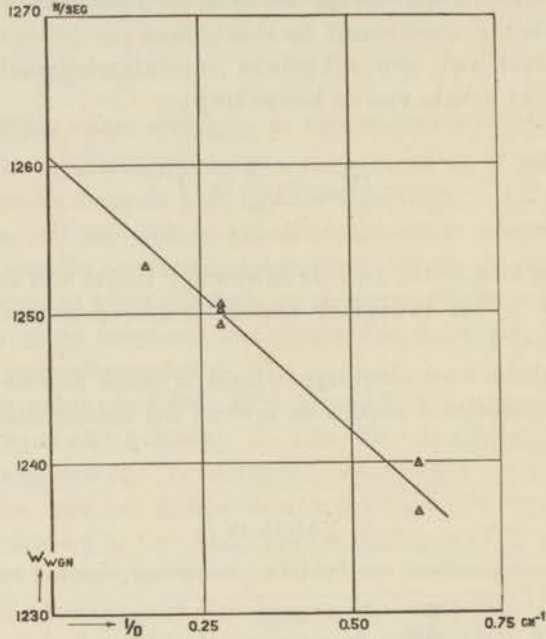


Fig. 10. Voortplantingssnelheid in waterstof in resonatoren van verschillende diameter.

We stellen de  $1/D$ -afhankelijkheid (volgens de KIRCHHOFF-HELMHOLTZ-formule) voor door de rechte:

$$W = W_{\infty} + b \cdot 1/D,$$

en bepalen  $W_{\infty}$  en  $b$  met behulp van de methode der kleinste quadraten. Hierbij hebben we  $W_{\infty} = 1261.6$  m/sec (theoretisch) aan de waarnemingspunten toegevoegd.

We vinden dan:

$$W = 1260.6 - 36.88 \cdot \frac{1}{D} \dots \dots \dots (7)$$

dus

$$\frac{\Delta W}{W} = 0.029 \frac{1}{D} \quad D \text{ in cm uitgedrukt.}$$

terwijl voor  $\nu=1600$  H,  $p=1$  atm en  $t=0^\circ$  C, de formule van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ geeft

$$\frac{\Delta W}{W} = 0.020 \cdot \frac{1}{D}.$$

In tabel IV vinden we de uit (7) berekende waarden. De  $1/D$ -afhankelijkheid van de correctie, welke uit elke theorie voor deze correctie volgt, zal alleen dan juist zijn, indien men de invloed der eindopeningen onafhankelijk van de diameter aanneemt; dit is tamelijk riskant, daar die invloed wel afhankelijk zal zijn van de verhouding van de grootte van de opening tot de resonatordoorsnede. Die invloed zal zich openbaren uit een vergelijking met metingen met resonatoren van andere lengte.

b. Deze metingen zijn gedaan met de resonatoren  $R_{IV}$ ,  $R_{VI}$  en  $R_{IX}$ . Resultaten:

TABEL V.

Voortplantingssnelheid van het geluid in normale waterstof bij  $0^\circ$  C.

Datum	Res.	$W_{\text{wgn.}}$ m/sec.
2- 6 '33	$R_{IV}$	1248.6
16- 6	$R_{VI}$	1253.0
21- 7	$R_{IX}$	1247.3
28-11	$R_{IV}$	1249.7

Deze metingen zijn bij ongeveer dezelfde frequenties uitgevoerd als die met de korte resonatoren. Plaatsen we de gemiddelden nog eens naast elkaar, dan komt er:

lange res. } korte " }	$D = 62$ mm	$W_{\text{wgn.}} = 1253.0$	} m/sec
		" = 1253.4	
lange " } korte " }	$D = 35$ mm	" = 1249.2	} "
		" = 1250.2	
lange " } korte " }	$D = 16$ mm	" = 1247.3	} "
		" = 1238.5	

Voor de resonatoren met diameter 62 en 35 mm valt dus de invloed

der lengte binnen de nauwkeurigheidsgrens, terwijl voor die van diam. 16 mm een aanmerkelijke afwijking bestaat. Nu is het instellen op de maxima van resonantie in deze resonator erg moeilijk, zoodat we in deze uitkomsten geen groot vertrouwen kunnen stellen. De meting met behulp van de resonator  $R_{IV}$  was de tweede maal ook met andere waterstof uitgevoerd.

c. We hebben nog onderzocht hoe de resonantiefrequentie afhangt van het ordegetal van de boventoon. Uit den aard der zaak konden we dit alleen met een lange resonator onderzoeken; daarom hebben we in resonator  $R_{IV}$  de frequentie van grondtoon tot derde boventoon bepaald.

TABEL VI.  
Frequentie-afhankelijkheid der schijnbare voortplantingssnelheid  
van het geluid in waterstof bij 0° C.  
Resonator  $R_{IV}$ .

Datum	Temp. °C.	Resonantie- freq.	Freq. tot 1 <sup>e</sup> boventoon herleid
2— 5 '33	0.7	766.3	1552.6
		1560.0	1560.0
25—10	0.3	774.7	1549.4
		1558.9	1558.9
		2347.5	1565.0
		3117.9	1558.9
28—11	0.3	775.8	1551.6
		1560.3	1560.3
		2347.0	1564.7
		3114.4	1557.2

De uitkomsten in deze tabel zijn de gemiddelden van 2 bepalingen. We zien de herleide eigenfrequentie naar lagere frequenties eerst grooter worden, zooals het ook door GRÜNEISEN en MERKEL (loc. cit.) is geconstateerd. Echter neemt zij daarna weer af tengevolge van een werkelijke afname van de voortplantingssnelheid door de invloed van warmtegeleiding en wrijving. Zie fig. 11. Deze frequentie-afhankelijkheid wijst dus toch op een invloed der eindopeningen.

Dat we echter bij een frequentie van  $\pm 1600$  H in lange en korte resonator een verschil, kleiner dan de meetnauwkeurigheid, vinden, zou er dus op wijzen dat de frequentiekrommen voor beide resonatoren elkaar snijden bij deze frequentie of hier maar een klein ver-

schil vertoonen. We hebben bij vloeibare-zuurstoftemperaturen iets dergelijks waargenomen.

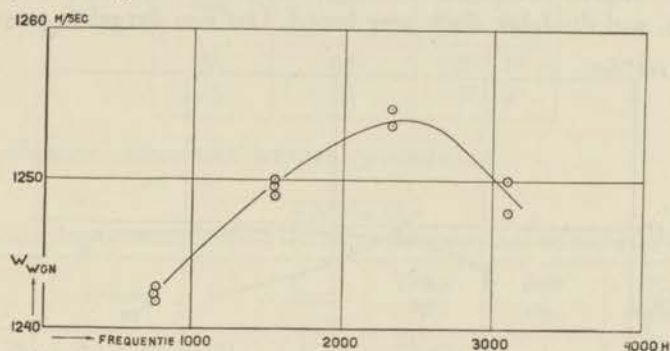


Fig. 11. Schijnbare voortplantingssnelheid in resonator  $R_{IV}$  bij  $0^{\circ} C$ .

### § 6. Metingen bij vloeibare-zuurstoftemperaturen.

We hebben in de resonatoren  $R_{II}$  en  $R_{VIII}$  de frequenties van opeenvolgende resonanties gemeten en deze omgerekend tot de schijnbare voortplantingssnelheid, zoodat zij van beide resonatoren vergelijkbaar worden. De uitkomsten in de laatste kolom van tabel VII zijn herleid tot  $T = 90^{\circ} K$ <sup>1)</sup>.

TABEL VII.

Frequentie-afhankelijkheid der schijnbare voortplantingssnelheid van het geluid in waterstof bij  $90^{\circ} K$ .

Datum	Res.	Temp. °K.	Resonantie-freq.	$W_{wgn}$ $90^{\circ} K$ . m/sec.
19— 1 '33	$R_{IV}$	89.30	955.5	766.4
23—10	$R_{IV}$	90.52	962.1	767.2
			1447.0	769.3
			1930.0	769.4
			2410.0	768.7
			2896.6	769.9
27— 1 '34	$R_{VIII}$	90.30	3376.7	769.3
			1027.7	776.1
			2032.5	767.4
			3036.3	764.3

<sup>1)</sup> De waterstof, welke voor deze metingen is gebruikt, was niet geheel zuiver, zoodat we de uitkomsten niet met de theoretische waarden kunnen vergelijken om iets over de absolute waarde der correctie te zeggen.

De frequentie-afhankelijkheid is in fig. 12 geteekend.

Het laagste maximum van resonantie was bij de meting van 27 Jan. wel duidelijk doch zeer breed. Dat een dergelijk groot ver-

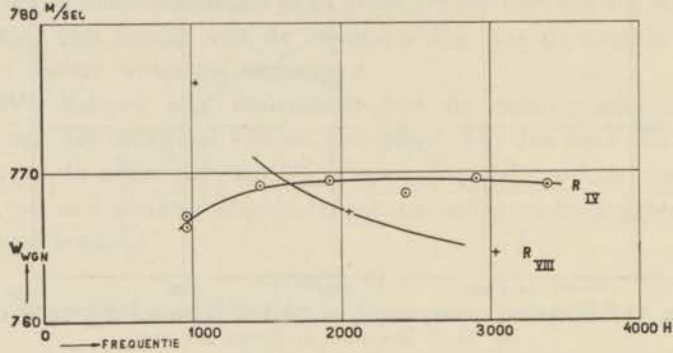


Fig. 12. Schijnbare voortplantingssnelheid in resonator  $R_{IV}$  bij  $90^{\circ}$  K.

schil bestaat als in tabel VII uitkomt, durven we daarom niet met zekerheid beweren, echter wèl dat de schijnbare voortplantingssnelheid naar lagere frequenties oploopt. De beide krommen blijken elkaar te snijden, vertoonen dus een dergelijk gedrag als bij de metingen bij  $0^{\circ}$  C ook gebleken is. Men zou nu de invloed der eindopeningen kunnen elimineren door een extrapolatie naar oneindige lengte, om dan in het resultaat slechts een effect van de resonatorwand over te houden; dit effect is dan weer uit metingen met twee resonatoren van dezelfde lengte doch heel verschillende diameter te extrapoleren. Echter achten we onze nauwkeurigheid te klein om dergelijke extrapolaties uit te voeren. We constateeren evenwel dat de invloed der eindopeningen in het frequentiegebied, waarin we alle verdere metingen uitgevoerd hebben, slechts klein is.

### § 7. Metingen bij vloeibare-waterstoftemperaturen.

We willen nog even terugkomen op de metingen van de voortplantingssnelheid van het geluid in waterstof, door v. ITTERBEEK en KEESOM<sup>1)</sup> uitgevoerd bij vloeibare-waterstoftemperaturen. Zij hebben gemeten met behulp van twee resonatoren van de volgende afmetingen<sup>2)</sup>:

1) A. v. ITTERBEEK en W. H. KEESOM, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 216c.

2) De metingen in resonator  $R_2$  zijn niet gepubliceerd.



TABEL VIII.

Res.	Diam. mm.	Lengte 0° C., mm.
R <sub>1</sub>	62	297.7
R <sub>2</sub>	26	301.6

De volgende uitkomsten werden gevonden :

TABEL IX.

Schijnbare voortplantingssnelheid van het geluid in waterstof bij kookpunt waterstof.

Datum	Res.	Temp. °K.	druk atm.	W <sub>wgn.</sub> m/sec.
26-3, 8-5, 15-6 '31	R <sub>1</sub>	20.42	1	356.9
11-11 '30	R <sub>2</sub>	20.42	1	358.8

Deze W<sub>wgn.</sub>'s werden berekend uit een kromme

$$W^2 = A + Bp + Cp^2$$

welke met behulp van de methode der kleinste quadraten gelegd is door 10 resp. 5 meetpunten bij verschillende drukken. Alle punten zijn gemeten bij een frequentie van  $\pm 1200$  H.

We zien dat de schijnbare voortplantingssnelheid in de resonator met kleinste diameter grooter is, dan die in de resonator met grootste diameter. Bij deze temperaturen blijkt dus duidelijk dat de invloed der eindopeningen afhankelijk is van de diameter van de resonator.

### § 8. Conclusies.

Uit onze metingen van waterstof kunnen we dus besluiten :

#### 10. bij 0° C :

a. De formule van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ geeft bij 0° C een te kleine correctie. De coëfficiënt  $c_1$  in  $\frac{\Delta W}{W} = c_1/D$  wordt 0.029 voor een frequentie  $\nu = 1600$  H, terwijl de formule geeft  $c_1 = 0.020$ .

b. Bij deze frequentie valt de invloed van de lengte binnen de grenzen der meetnauwkeurigheid.

c. Uit de frequentie-afhankelijkheid van de tot dezelfde boven-  
toon herleide resonantiefrequenties van de resonator R<sub>IV</sub> blijkt even-  
wel een invloed der eindopeningen te bestaan, zooals ook GRÜNEISEN

en MERKEL gevonden hebben. Deze invloed is nog door geen theorie geïnterpreteerd.

2<sup>o</sup>. *bij vloeibare-zuurstoftemperaturen:*

Uit het verloop van de herleide resonantiefrequenties met de frequentie blijkt dat de invloed der eindopeningen veel kleiner is dan bij 0° C in dezelfde resonator.

Over de absolute waarde der totale correctie kunnen we nog dit zeggen:

In hoofdstuk VII zijn metingen van de voortplantingssnelheid in waterstof vermeld, waarbij de waterstof, vóórdat zij in de resonator werd toegelaten, eerst vloeibaar gemaakt is (zie tabel XXXIII, blz. 85), zoodat we van de zuiverheid van de waterstof zeker zijn. Indien we de waarden der soortelijke warmten, die uit deze metingen volgen, met de theoretische waarden zooals zij uit de formules 8, 9 en 10 Hoofdstuk I berekend kunnen worden, vergelijken, blijkt dat we tot een overeenstemming binnen de meetnauwkeurigheidsgrens komen als we eenvoudig de correctie volgens de KIRCHHOFF-HELMHOLTZ-formule uitrekenen, terwijl we van een invloed der eindopeningen afzien. Nemen we deze correctie een factor 1.5 grooter, als resultaat van de metingen bij 0° C, dan veranderen de soortelijke warmten met een bedrag binnen de nauwkeurigheidsgrens, zoodat we kunnen zeggen, dat bij vloeibare-zuurstoftemperaturen de grootte van de totaal-correctie (waarbij een eventueele invloed der eindopeningen) door de KIRCHHOFF-HELMHOLTZ-formule binnen 50 % berekend kan worden. Voor ons doel is dit voldoende.

§ 9. *Andere gassen.*

We kunnen in dit verband reeds enkele resultaten van metingen omtrent de invloed der resonatorafmetingen op de uitkomsten der voortplantingssnelheid van het geluid in andere gassen mededeelen:

a. De voortplantingssnelheid in zuurstof hebben we bij 0° C in twee resonatoren van verschillende diameter doch dezelfde lengte gemeten en op beide uitkomsten de KIRCHHOFF-HELMHOLTZ-formule toegepast. We komen zoo tot resultaten, die binnen onze nauwkeurigheidsgrens overeenstemmen. Zie hoofdstuk V, § 2.

b. De voortplantingssnelheid in stikstof hebben we bij 0° C en vloeibare-zuurstoftemperaturen ook in verschillende resonatoren ge-

meten. De uitkomsten zijn vermeld in hoofdstuk VI, §§ 1 en 2. Bij 0° C vinden we een invloed der eindopeningen in een resonator van  $\pm 300$  mm lengte en 35 mm doorsnede, welke juist op de grens van de meetnauwkeurigheid ligt. In een resonator van dezelfde lengte doch 62 mm doorsnede is deze invloed onmerkbaar; hij blijkt dus, zooals a priori te verwachten is, afhankelijk van de diameter te zijn. Een veel grootere lengte (800 mm) heeft dezelfde invloed als een grootere diameter. Bij vloeibare-zuurstoftemperaturen bemerkt men ook niet veel meer van een lengte-invloed. Zie tabel XXIX, blz. 75. De formule van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ voert ook voor stikstof tot bevredigende resultaten. (Zie b.v. tabel XXVII, blz. 74).

c. Tenslotte hebben we op de uitkomsten van de metingen van de voortplantingssnelheid in neon ook deze formule toegepast. Uit tabel XXXIX, blz. 97 zien we dat we door toepassing van de formule van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ tot de theoretische waarden van de voortplantingssnelheid komen.

#### § 10. *Samenvatting.*

Indien we het geheel onzer metingen bekijken, komen we tot de conclusie, dat het, teneinde de door ons vereischte nauwkeurigheid te bereiken, voldoende is de grootte van de invloed van de resonator op de voortplantingssnelheid van het geluid door middel van de formule van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ te berekenen, nadat wij de afmetingen der resonatoren zóó gekozen hebben, dat we voor een lengte-invloed niet bevreesd behoeven te zijn. Indien men geen grootere nauwkeurigheid dan de onze vereischt, nemen we aan, dat de KIRCHHOFF-HELMHOLTZ-formule algemeen is toe te passen, tenzij bij zeer kleine diameter van de resonator of zéér lage frequenties. Dan zal ook het buismateriaal, mits metaal met glad oppervlak, van geen invloed zijn.

De kwestie der resonatorcorrecties is hiermede geenszins opgelost. Zoo blijven b.v. bij waterstof, aan welk gas men het onderzoek het best kan uitvoeren, nog verschillende vragen open. Dat de absolute waarde van de KIRCHHOFF-HELMHOLTZ-correctie factoren van de werkelijkheid verschilt, zooals door enkele experimentatoren is opgemerkt, is zeker niet het geval voor normale frequentiegebieden en resonatorafmetingen.

---

## HOOFDSTUK V.

### Voortplantingssnelheid van het geluid in zuurstof.

#### § 1. *Inleiding.*

Voor zoover ons bekend, zijn metingen van de voortplantingssnelheid van het geluid in zuurstof bij lage temperaturen slechts gedaan door COOK<sup>1)</sup> (bij temperaturen van vloeibare lucht) met de methode van KUNDT. Wij hebben daarom, in samenwerking met KEESOM en v. ITTERBEEK, de voortplantingssnelheid in een groot temperatuurgebied gemeten met onze meer nauwkeurige methode<sup>2)</sup>, om daaruit soortelijke warmten te berekenen.

Door SCHEEL en HEUSE<sup>3)</sup> is de soortelijke warmte  $C_p$  calorimetrisch bepaald bij de temperaturen  $-76^\circ\text{C}$  en  $-181^\circ\text{C}$ . Wat betreft de toestandsvergelijking hebben NIJHOFF en KEESOM<sup>4)</sup> isothermen van  $p\nu$  als functie van de dichtheid gemeten bij temperaturen van vloeibaar aethyleen, en daaruit de tweede viriaalcoëfficiënt in de toestandsvergelijking van KAMERLINGH ONNES berekend, terwijl deze coëfficiënt ook afgeleid is uit metingen van de spanningscoëfficiënt van CATH en KAMERLINGH ONNES<sup>5)</sup> tot  $-189^\circ\text{C}$ .

Uit onze uitkomsten van de voortplantingssnelheid in afhankelijkheid van de druk hebben we een betrekking tusschen de tweede viriaalcoëfficiënt en de temperatuur afgeleid, in het gebied tusschen temperaturen van vloeibaar aethyleen, waar zij aansluit aan de metingen van CATH en KAMERLINGH ONNES, en vloeibare-zuurstof-temperaturen.

De zuurstof voor de metingen hebben we verkregen door gefractioneerde verdamping van zuivere handelszuurstof. We hebben daartoe tusschen zuurstofflesch en resonator een kleine liquifactor

1) S. R. COOK, *Phys. Rev.*, **23**, 212, 1906.

2) W. H. KEESOM, A. v. ITTERBEEK en J. A. v. LAMMEREN, *Comm. Leiden*, N<sup>o</sup>. 216d.

3) K. SCHEEL en W. HEUSE, *Ann. d. Phys.* (4) **40**, 473, 1913.

4) G. P. NIJHOFF en W. H. KEESOM, *Comm. Leiden*, N<sup>o</sup>. 179b.

5) P. G. CATH en H. KAMERLINGH ONNES, *Comm. Leiden*, N<sup>o</sup>. 156a.

aangebracht, welke gekoeld werd met vloeibare zuurstof die onder gereduceerde druk kookte.

§ 2. *Experimenteële resultaten.*

a. *Metingen bij 0° C.*

De uitkomsten dezer metingen zijn vermeld in tabel X.

TABEL X.  
Voortplantingssnelheid van het geluid in zuurstof bij 0° C.

Res.	Diam. mm.	Lengte 0° C.	$W_{\text{wgn.}}$ m/sec.	$W$ m/sec.	Druk atm.
$R_I$ <sup>1)</sup>	25.9	301.4	314.0	315.3	0.9706
$R_{II}$ <sup>1)</sup>	62.0	297.7	314.8	315.4	0.9986

Hier en in de volgende hoofdstukken beteekent  $W_{\text{wgn}}$  de voortplantingssnelheid zooals deze direct uit de gemeten frequentie  $\nu$  wordt berekend met behulp van de betrekking

$$W = \frac{2}{n} \cdot \nu \cdot l,$$

waarin  $n$  het aantal halve golven in de resonator voorstelt en  $l$  de inwendige lengte van de resonator; deze is gelijk aan de met de kathetometer bepaalde uitwendige lengte verminderd met de wanddikten der deksels, welke vóór het aansoldeeren gemeten werden met de schroefmicrometer.

We hebben de invloed van de resonator op de voortplantingssnelheid berekend volgens de formule van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ (zie hoofdstuk IV) welke blijkbaar de uitkomsten in de resonatoren van zeer verschillende diameter tot dezelfde waarde van de voortplantingssnelheid in de vrije ruimte corrigeert.

SCHEEL en HEUSE <sup>2)</sup> en SCHWEIKERT <sup>3)</sup> vinden de waarden 315.2 resp. 315.7 m/sec.

b. *Metingen bij temperaturen van vloeibaar aethyleen.*

De voortplantingssnelheid vertoont bij deze temperaturen nog geen afhankelijkheid van de druk.

<sup>1)</sup> Deze notatie geldt alleen voor de resonatoren bij de zuurstofmetingen gebruikt.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> G. SCHWEIKERT, Ann. d. Phys. (4) 48, 593, 1915.

TABEL XI.

Voortplantingssnelh. v./h. geluid in zuurstof bij temperaturen van vloeibaar aethyleen.

Temp. °K.	Druk atm.	$W_{\text{wgn.}}$ m/sec.	$W$ m/sec.
164.63	0.9075	244.0	244.3
160.61	0.8930	240.7	241.0
155.79	0.8747	237.1	237.4
144.84	0.8311	228.7	229.0

Deze metingen zijn uitgevoerd met behulp van de resonator  $R_{II}$ .c. *Metingen bij vloeibare-zuurstoftemperaturen.*

In dit temperatuurgebied hebben we de voortplantingssnelheid in afhankelijkheid van de druk gemeten.

TABEL XII.

Voortplantingssnelheid van het geluid in zuurstof bij vloeibare-zuurstoftemperaturen.

Resonator  $R_{II}$ .

Temp. °K.	Druk atm.	$W_{\text{wgn.}}$ m/sec.	$W$ m/sec.
90.00	0.8453	178.2	178.3 <sub>1</sub>
	0.6732	178.8	178.9 <sub>2</sub>
	0.3981	179.9	180.0 <sub>4</sub>
	0.1713	180.8	180.9 <sub>8</sub>
86.27	0.5202	175.2	175.3 <sub>0</sub>
	0.4608	175.4	175.5 <sub>3</sub>
	0.4373	175.6	175.7 <sub>4</sub>
	0.3473	176.0	176.2 <sub>0</sub>
	0.2979	176.1	176.2 <sub>8</sub>
	0.2822	176.3	176.3 <sub>7</sub>
	0.2040	176.5	176.6 <sub>4</sub>
0.1552	176.9	177.0 <sub>9</sub>	
83.80	0.3932	172.8	172.9 <sub>4</sub>
	0.3368	173.2	173.3 <sub>7</sub>
	0.2674	173.5	173.6 <sub>5</sub>
	0.2102	173.8	173.9 <sub>1</sub>
	0.2008	173.7	173.9 <sub>0</sub>
	0.1384	174.0	174.1 <sub>7</sub>
77.48	0.1295	174.1	174.2 <sub>6</sub>
	0.1915	166.6	166.7
	0.1447	167.1	167.3
	0.1035	167.3	167.5

In fig. 13 hebben we de verschillende isothermen geteekend. De waarde  $W=173.9$ , welke COOK vindt bij  $-183^{\circ}\text{C}$  en  $p=0.657$

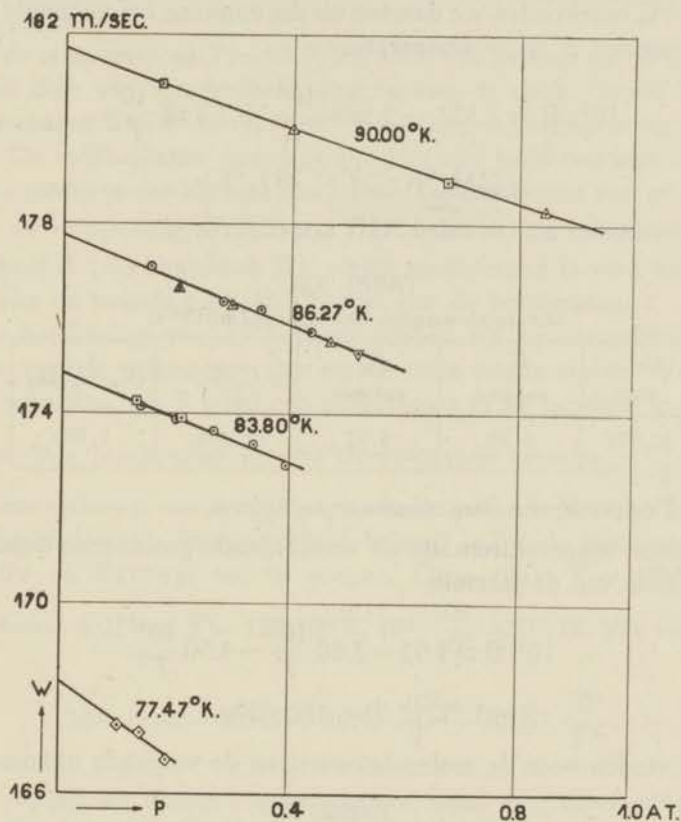


Fig. 13. Voortplantingssnelheid van het geluid in zuurstof.

atm. met de methode van KUNDT, is kleiner dan de onze onder deze omstandigheden, hetgeen we verwachtten, daar de aanwezigheid van het poeder in de resonator de voortplantingssnelheid van het geluid verkleint.

### § 3. Berekeningen.

#### a. $0^{\circ}\text{C}$ .

Met behulp van de formules (4), (5) en (6) (hierin de term met  $p^2$  verwaarloozend) uit hoofdstuk II hebben we de soortelijke warmten uit de voortplantingssnelheden berekend. De grootheden

$B$ ,  $\frac{dB}{dT}$  en  $\frac{d^2B}{dT^2}$  zijn uit opgaven van NIJHOFF en KEESOM afgeleid. Voor  $0^\circ \text{C}$  berekenden we daartoe uit die opgaven het volgende verband tusschen  $B$  en de temperatuur:

$$10^3 \cdot B = 2.322 - 9.595 \frac{10^2}{T} + 1.742 \frac{10^4}{T^2}.$$

$$(233 \text{ }^\circ\text{K} < T < 293 \text{ }^\circ\text{K}).$$

De resultaten zijn in tabel XIII samengevoegd.

TABEL XIII.  
Moleculairwarmten van zuurstof bij  $0^\circ \text{C}$

Druk atm.	$C_p$ cal/mol	$C_v$ cal/mol	$C_p/C_v$	$(C_p/C_v)_{p=0}$
0.985	6.98	4.97	1.404	1.402

*b. Temperaturen van vloeibaar aethyleen.*

Bij deze temperaturen zijn de verschillende grootheden berekend met behulp van de formule

$$10^3 \cdot B = 1.93 - 5.80 \frac{10^2}{T} - 4.50 \frac{10^4}{T^2}$$

$$(140 \text{ }^\circ\text{K} < T < 180 \text{ }^\circ\text{K}).$$

We vinden voor de moleculairwarmten de volgende uitkomsten:

TABEL XIV.  
Moleculairwarmten van zuurstof bij temperaturen van vloeibaar aethyleen.

Temp. °K.	Druk atm.	$C_p$ cal/mol	$C_v$ cal/mol	$C_p/C_v$	$(C_p/C_v)_{p=0}$
164.83	0.9075	7.00	4.96	1.408	1.401
160.61	0.8930	7.03	5.00	1.406	1.398
155.79	0.8747	7.02	4.99	1.407	1.399
144.84	0.8311	6.99	4.96	1.411	1.402

We zien hieruit dat de verhouding  $(C_p/C_v)_{p=0}$  met de theoretische waarde 1.400 klopt binnen de nauwkeurigheidsgrens, welke van deze grootheid op  $\frac{1}{500}$  gesteld moet worden; de absolute nauwkeurigheid van  $W$  is immers  $\frac{1}{1000}$  (zie bldz. 33).



c. *Vloeibare-zuurstoftemperaturen; tweede viriaalcoëfficiënt.*

1. In Comm. N<sup>o</sup>. 216*d* werden de berekeningen op de volgende wijze uitgevoerd:

Bij de temperaturen  $T=90.00$  en  $86.27^\circ$  K hebben we  $W^2$  voorgesteld door een quadratische functie van de druk, terwijl bij de temperaturen  $T=83.80$  en  $77.48^\circ$  K een lineair verloop is verondersteld. De coëfficiënten van deze functies zijn berekend met behulp van de methode der kleinste quadraten. De coëfficiënt van  $p^0$  levert direct de verhouding  $(C_p/C_v)_{p=0}$ . Uit de coëfficiënt van  $p^1$  volgt de grootheid  $S$  (zie hoofdstuk II), welke maatgevend is voor het verloop van de tweede viriaalcoëfficiënt met de temperatuur.

Ter berekening van dit verloop hebben we slechts gebruik gemaakt van de uitkomsten der eerste twee temperaturen. Van de beide waarden van  $S$  werd een gemiddelde in de berekening opgenomen. We berekenden nu een derde-graads kromme in  $\frac{1}{T}$  door aan deze uitkomst van  $S$  twee gegevens betreffende  $B$ , in het temperatuurgebied waar deze grootheid bekend is uit de metingen van NIJHOFF en KEESOM, toe te voegen. Deze zijn:  $T=120.53^\circ$  K,  $10^3 \cdot B = -6.021$  en  $T=123.10^\circ$  K,  $10^3 \cdot \frac{dB}{dT} = 0.0916$ . We vonden:

$$10^3 \cdot B = -36.45 + 89.47 \frac{10^2}{T} - 63.62 \frac{10^4}{T^2} \dots (1)$$

2. Tegen de onder 1 uiteengezette wijze van berekening kan echter het volgende bezwaar worden aangevoerd:

Berekenen we uit formule (1) met behulp van (8) en (9) uit hoofdstuk II de grootheid  $S$ , dan zien we dat deze niet aansluit aan het verloop van  $S$  in het temperatuurgebied van vloeibaar aethyleen. We hebben in dit gebied waarden van  $S$  berekend uit de metingen van NIJHOFF en KEESOM en vinden hieruit b.v. bij  $T=125^\circ$  K  $10^3 \cdot S = -2.71$ , terwijl uit (1) volgt  $10^3 \cdot S = -7.42$ . We hebben daarom de berekeningen herhaald, terwijl we nu gebruik gemaakt hebben van meerdere gegevens in het vloeibaar-aethyleengebied, zoodanig dat een aansluiting aan de  $S$ -kromme in dit temperatuurgebied verkregen is. Daartoe zijn we uitgegaan van twee waarden van  $B$  zowel als van  $S$ , ontleend aan resp. berekend uit de metingen van

NIJHOFF en KEESOM, zoodat we dus nu voor  $B$  een vierde-graads kromme in  $\frac{1}{T}$  verkregen. Zie voor de berekeningen sub. 3.

We hebben echter nog enkele andere wijzigingen in de berekeningen t.o.v. die in Comm. N<sup>o</sup>. 216*d* aangebracht.

1<sup>o</sup>. Voor elk van de vier temperaturen (tabel XII) hebben we de isotherm voorgesteld door de kromme:

$$W = W_0(1 + s \cdot p) \dots \dots \dots (2)$$

en wel om deze redenen: We meenen dat het drukgebied, waarover de isothermen zich uitstrekken, te klein is om de coëfficiënt van  $p^2$  met eenige nauwkeurigheid vast te leggen. Voorts zijn nu alle isothermen op dezelfde wijze berekend, aangezien a priori geen onderscheid gemaakt mag worden.

De coëfficiënten  $W_0$  en  $s$  werden bepaald met behulp van de methode der kleinste quadraten.

2<sup>o</sup>. Voor de berekening van  $B = f\left(\frac{1}{T}\right)$  hebben we slechts gebruik gemaakt van de isothermen  $T = 86.27$  en  $83.80^\circ \text{K}$ , daar we bij deze temperaturen over het grootst aantal meetpunten beschikken. Nadat het verloop van  $B$  met de temperatuur bekend was, konden we voor de temperaturen  $T = 90.00$  en  $77.48^\circ \text{K}$  de waarde van  $S$ , dus van  $s$ , berekenen. De laatste hebben we in formule (2) gesubstitueerd, zoodat nu uit de meetpunten bij deze twee temperaturen slechts de grootheid  $W_0$  berekend behoefde te worden. Zoo hebben we de nauwkeurigheid van  $(C_p/C_v)_{p=0}$  (volgende uit  $W_0$ ) opgevoerd, om redenen welke onder 4 genoemd zijn.

TABEL XV.

Voortplantingssnelheid van het geluid in zuurstof; afhankelijkheid van de druk.

Temp. °K.	$W_0$ m/sec.	$s \cdot 10^2$ atm <sup>-1</sup>	$S \cdot 10^3$	$(C_p/C_v)_{p=0}$
86.27 <sup>1)</sup>	177.57	- 2.410	- 7.613	1.4064
83.80	174.86	- 2.677	- 8.214	1.4040

<sup>1)</sup> Bij de berekening van deze isotherm hebben we het waarnemingspunt bij de laagste druk verwaarloosd.

3. Het resultaat van de berekening der isothermen bij  $T = 86.27$  en  $83.80^\circ \text{K}$  vindt men in tabel XV.

Het verloop van  $B$  met de temperatuur volgens de metingen van NIJHOFF en KEESOM kan voorgesteld worden door de kromme

$$10^3 \cdot B = -1.950 + 1167.0 \cdot \frac{1}{T} - 3007 \frac{10^2}{T^2} + 12143 \frac{10^3}{T^3} \quad (3)$$

loopend van  $0^\circ \text{C}$  tot  $-150^\circ \text{C}$ . Enkele waarden van  $S$  die uit deze kromme volgen ( $\odot$ ) zijn tegelijk met die uit tabel XV ( $\triangle$ ) in fig. 14 geteekend.

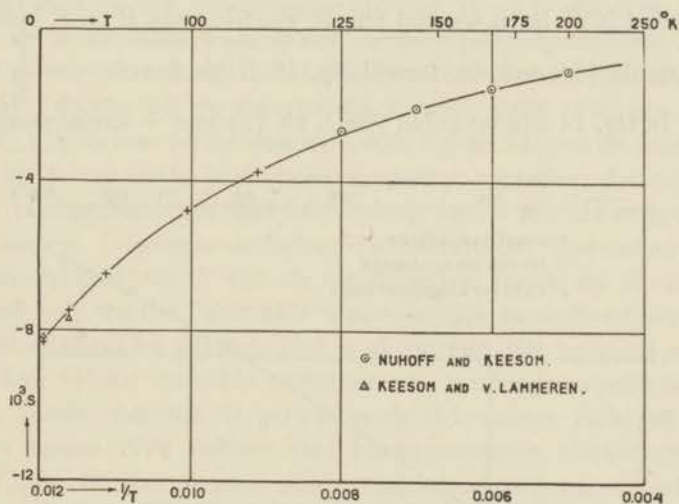


Fig. 14. Verloop van  $S$  van zuurstof met de temperatuur.

Door gebruik te maken van de volgende gegevens:

$$\left. \begin{array}{ll} T = 125 \text{ }^\circ\text{K} & 10^3 \cdot B = -5.642 \\ 143 \text{ }^\circ\text{K} & 10^3 \cdot B = -4.351 \\ 125 \text{ }^\circ\text{K} & 10^3 \cdot S = -2.710 \\ 143 \text{ }^\circ\text{K} & 10^3 \cdot S = -2.092 \\ 85 \text{ }^\circ\text{K} & 10^3 \cdot S = -7.913 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

vindt men voor het verloop van de tweede viriaalcoëfficiënt met de temperatuur de volgende formule:

$$10^3 \cdot B = -12.065 + 6.602 \frac{10^3}{T} - 1.3914 \frac{10^6}{T^2} + \left. \begin{array}{l} \\ + 0.10902 \frac{10^9}{T^3} - 0.003213 \frac{10^{12}}{T^4} \end{array} \right\} \quad (5)$$

Deze kromme sluit dus aan (3) aan, daar de eerste vier data uit (4) aan deze ontleend zijn. De laatstgenoemde waarde van  $S$  in (4) is uit de beide opgaven in tabel XV gemiddeld, terwijl de bijbehorende temperaturen reciproque gemiddeld zijn. Formule (5) is dus geldig tot aan het temperatuurgebied van vloeibare zuurstof.

In tabel XVI laten we nog enkele waarden van  $B$  en  $S$ , berekend uit formule (5), volgen, terwijl fig. 15  $B$  als functie van  $\frac{1}{T}$  weergeeft. In fig. 14 zijn waarden van  $S$  uit (5) met + aangegeven.

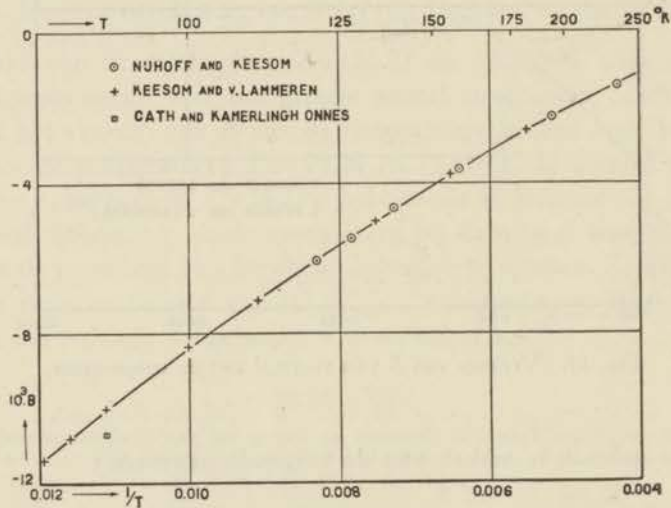


Fig. 15. Tweede viriaalcoëfficiënt van zuurstof.

4. We merken op, dat de uitkomsten van  $(C_p/C_v)_{p=0}$  (zie tabel XV) eenigszins grooter zijn dan de te verwachten waarde 1.400, terwijl dit bij temperaturen van vloeibaar aethyleen niet het geval is.

TABEL XVI.

Tweede viriaalcoëfficiënt van zuurstof.

Temp. °K.	$10^3 \cdot B$	$10^3 \cdot S$
110	— 7.077	— 3.752
100	— 8.296	— 4.800 <sup>1)</sup>
90	— 9.912	— 6.499
80	— 12.391	— 9.731

Een globale berekening van de rotatiewarmte<sup>2)</sup> toont, dat deze zich nog klassiek gedraagt. Men zou geneigd zijn de afwijking te wijten aan een foutieve extrapolatie naar  $p=0$ .

Legt men nu een quadratische kromme  $W = W_0(1 + ap + bp^2)$  door de meetpunten waarbij ook de voortplantingssnelheid bij een druk  $p=0$  (theoretisch berekend) gevoegd wordt, dan ziet men, dat  $W_0$  dichter bij de theoretische waarde komt te liggen, d.w.z.  $(C_p/C_v)_{p=0}$  dichter bij de waarde 1.400. Echter krijgen de coëfficiënten van  $p$  van beide isothermen zoodanige waarden, dat deze niet meer vereenigbaar zijn met het verloop van  $S$  met de temperatuur bij hogere (vloeibaar-aethyleen-)temperaturen. Bovendien is de afhankelijkheid van  $S$  van de temperatuur, zooals zij uit (5) berekend kan worden, ook zéér waarschijnlijk in verband met deze afhankelijkheid bij stikstof. Het is nl. bekend, dat zuurstof en stikstof aan vrijwel dezelfde gereduceerde toestandsvergelijking voldoen, zoodat dus ook de gereduceerde  $S$ -krommen dicht bij elkaar zullen liggen. We hebben dus bovengenoemde afwijkingen van  $(C_p/C_v)_{p=0}$  te accepteren, zonder dat wij deze kunnen verklaren.

Ook de waarden van  $(C_p/C_v)_{p=0}$  die uit de beide andere isothermen ( $T=90.00$  en  $77.47^\circ$  K) volgen, vertoonen een afwijking in dezelfde richting. Om deze waarden met gelijke nauwkeurigheid te kunnen vastleggen, niettegenstaande het kleiner aantal meetpunten,

<sup>1)</sup> Berekend met een gemiddelde waarde van  $\lambda$  voor  $T=90$  en  $110^\circ$  K. Voor  $T=110^\circ$  K  $\lambda=2.500$ ; voor  $T=90$  en  $80^\circ$  K  $\lambda=2.468$ . Zie hiervoor sub 4.

<sup>2)</sup> Het traagheidsmoment van het zuurstofmolecuul ontleenden we aan W. OSSENBRUEGGEN, Zs. f. Phys. 49, 167, 1928. Zie nog H. BEUTLER, Zs. f. Phys. 50, 598, 1928.

hebben we de rekenmethode gevolgd als onder 2 genoemd. De berekening vindt men onder 6.

Nog moeten we vermelden, dat bij de berekening (zie hoofdst. II, § 4) van formule (5) gebruik gemaakt is van een waarde van  $\lambda$  = voor  $T = 85.0^\circ \text{K}$ , welke volgt uit een gemiddelde van de gevonden waarden van  $(C_p/C_v)_{p=0}$  uit beide isothermen uit tabel XV, t.w.

$$\lambda = \frac{1}{(C_p/C_v)_{p=0} - 1} = 2.468. \text{ Berekenen we dus omgekeerd uit (5)}$$

een waarde van  $S$ , dan substitueeren we in het vloeibare-zuurstofgebied bovengenoemde waarde van  $\lambda$ , in het vloeibaar-aethyleengebied echter de normale waarde 2.500, terwijl in het tusschengelegen gebied overgangswaarden aangenomen dienen te worden. Zóó is ook de  $S$ -kromme, voorgesteld in fig. 14, berekend.

5. De onder 3 verkregen uitkomsten wijken in sommige opzichten (nl. wat betreft  $S$  en  $B$ ) belangrijk af van de vroeger verkregene. Dit geeft mede aanleiding tot een nader onderzoek van de graad van nauwkeurigheid der verkregen resultaten.

Hiertoe nemen we een voorbeeld, daar de nauwkeurigheden afhangen van het aantal punten dat we van een isotherm gemeten hebben. We krijgen zoo toch een algemeene indruk van de graad van nauwkeurigheid die met onze methode te bereiken is. Nemen we als voorbeeld de isotherm bij  $T = 86.27^\circ \text{K}$ , voorgesteld door  $W = 177.57 - 4.279 p$ .

Het aantal meetpunten in de berekening opgenomen is 7. Uit de som van de quadraten der afwijkingen van de berekende isotherm vinden we de middelbare fout in de coëfficiënt van  $p$ , dus ook in  $S$ .

Deze is  $m_s = \frac{m}{\sqrt{0.077}} = 23.10^{-2}$ , waarin  $m$  = middelbare fout in de

voortplantingssnelheid. De relatieve fout in  $s$  is dus  $\frac{23 \cdot 10^{-2}}{4.28} = 5.4\%$

Dit is ook de fout in de grootheid  $S$ . Eventueele systematische fouten in  $W$  hebben op  $S$  geen invloed. Door combinatie van twee waarden van  $S$  vinden we in de gemiddelde een fout van  $\frac{5.4}{\sqrt{2}} = 3.8\%$

We hebben nagegaan welke invloed een fout van  $\pm 5\%$  in de waarde van  $S$  bij  $85^\circ \text{K}$  heeft op het verloop van  $B$  met de temperatuur. Het blijkt dat de waarde van  $B$  bij  $83.8^\circ \text{K}$  dan  $\pm 3\%$  afwijkt.

d.w.z. de nauwkeurigheid in deze grootheid zal  $\frac{3.8}{5} \cdot 3 = 2.3\%$  bedragen. Naar hogere temperaturen wordt deze mogelijke fout kleiner.

6. We berekenen nu nog de isothermen bij  $T = 90.00$  en  $77.47^\circ \text{K}$  om de grootheid  $(C_p/C_v)_{p=0}$  te weten te komen. We volgen daarbij de methode, genoemd onder 2.

Uit formule (5) volgt voor  $T = 90^\circ \text{K}$ :  $10^3 \cdot S = -6.499$ , waaruit weer volgt  $s = -1.972 \cdot 10^{-2}$ . Bepalen we nu met de methode der kleinste quadraten, uit de waarnemingen van tabel XII, de coëfficiënt  $W_0$  van de isotherm bij deze temperatuur dan vinden we:

$$W_0 = 181.43 \text{ m/sec.}$$

waaruit volgt:

$$(C_p/C_v)_{p=0} = 1.4073.$$

Voor de temperatuur  $T = 77.47^\circ \text{K}$  vinden we  $10^3 \cdot S = -11.000$ , d.w.z.  $s = -3.878 \cdot 10^{-2}$  waaruit:

$$W_0 = 168.13 \text{ m/sec.}$$

dus

$$(C_p/C_v)_{p=0} = 1.4041.$$

Voegen we hierbij de uitkomsten van tabel XV, dan krijgen we tenslotte:

TABEL XVII.  
Verhouding der molecuulwarmten van zuurstof  
bij vloeibare-zuurstoftemperaturen.

Temp. °K.	$(C_p/C_v)_{p=0}$
90.00	1.407
86.27	1.406
83.80	1.404
77.49	1.404

De verschillen in deze uitkomsten liggen binnen de nauwkeurigheids grenzen, zoodat we van een eventueele afhankelijkheid van  $(C_p/C_v)_{p=0}$  van de temperatuur niets kunnen zeggen. Betreffende de afwijking van de waarde 1.400 zie onder 4.

7. Tenslotte kunnen we de molecuulairwarmten berekenen uit de voortplantingssnelheid van het geluid, zooals deze door  $W_0$  en  $s$  gegeven is, voor de temperaturen  $T = 90.00, 86.27$  en  $83.80^\circ \text{K}$ .

We gebruiken daartoe de formules (4) en (5) uit hoofdstuk II. De  $C$ 's hebben we met behulp van de „gemiddelde empirische gereduceerde toestandsvergelijking”<sup>1)</sup> berekend;  $B$  en  $\frac{dB}{dT}$  volgen uit (5). We hebben dus:

TABEL XVIII.

Voortplantingssnelheid van het geluid in zuurstof als functie van de druk.

Temp. °K.	$W$ m/sec.	$10^3 \cdot B$	$10^3 \cdot \frac{dB}{dT}$	$10^6 \cdot C$
90.00	181.43 (1 - 0.01972 $p$ )	- 9.912	0.1937	44
86.27	177.57 (1 - 0.02410 $p$ )	- 10.702	0.2319	46
83.80	174.86 (1 - 0.02677 $p$ )	- 11.317	0.2664	50
77.47	168.13 (1 - 0.03878 $p$ )	—	—	—

waaruit de volgende uitkomsten voor de verhouding der molecuulairwarmten en voor de molecuulairwarmten zelf volgen:

TABEL XIX

Molecuulairwarmten van zuurstof bij vloeibare-zuurstoftemperaturen.

Temp. °K.	Druk atm.	$C_p$ cal/mol	$C_v$ cal/mol	$C_p/C_v$
90.00	0.0	6.86	4.87	1.407
	0.3	6.97	4.92	1.416
	0.6	7.09	4.97	1.426
	0.9	7.21	5.02	1.436
86.27	0.0	6.87	4.89	1.406
	0.3	7.03	4.97	1.415
	0.6	7.20	5.06	1.424
83.80	0.0	6.90	4.91	1.404
	0.2	7.03	4.99	1.410
	0.4	7.17	5.06	1.416

Ter vergelijking vermelden we de waarde van  $C_p$  gevonden door SCHEEL en HEUSE (loc. cit.) uit directe soortelijke-warmtemetingen

<sup>1)</sup> H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM, *Encycl. d. Math. Wiss.* V 10, 615, 1912. *Comm. Leiden Suppl.* N<sup>o</sup>. 23, 117, 1908.



(calorimetermethode) bij  $T = 92^\circ \text{K}$  en  $p = 0.95 \text{ atm}$ . Deze bedraagt  $7.30 \text{ cal/mol}$ . Uit een extrapolatie van onze uitkomsten zouden wij vinden  $C_p = 7.17 \text{ cal/mol}$ .

Omtrent de graad van nauwkeurigheid, die we verkrijgen in de soortelijke warmten, kunnen we nog het volgende zeggen.

De absolute nauwkeurigheid in de uitkomsten van de voortplantingssnelheid bedraagt  $1/1000$ , daar de frequentie van de geijkte stemvork der Cambridge Cy. (zie hoofdstuk III) tot op dit bedrag gegarandeerd is. Hieruit volgt, in verband met een mogelijke fout van  $2.3\%$  in de waarde van  $B$ , dat we in de grootheid  $C_p/C_v$  een mogelijke fout van  $3/1000$  verkrijgen. Als gevolg hiervan en van een fout in de waarde van  $\frac{dB}{dT}$  gelijk aan  $6\%$ , vinden we de mogelijke fout in de soortelijke warmte  $C_v$  gelijk aan  $3/200$ .

Bij hogere temperaturen, waar  $B$  over een groot temperatuurgebied uit directe isothermenmetingen bekend is, wordt de nauwkeurigheid van  $C_v$  nagenoeg  $1\%$ .

## HOOFDSTUK VI.

### Voortplantingssnelheid van het geluid in stikstof.

#### § 1. Inleiding.

Van stikstof kennen we enkele waarden der molecuulairwarmten bij vloeibare-luchttemperaturen uit metingen van SCHEEL en HEUSE <sup>1)</sup>, en indirect uit de metingen van BRINKWORTH <sup>2)</sup> (methode der adiabatiscbe expansie). Omtrent de toestandsvergelijking zijn metingen gedaan door KAMERLINGH ONNES en VAN URK <sup>3)</sup>, uit welke metingen NIJHOFF <sup>4)</sup> waarden van  $B$  ( $B$  zijnde de tweede viriaalcoëfficiënt) heeft berekend.

Zooals in hoofdstuk IV vermeld, zijn we bij onze metingen in stikstof iets dieper op de kwestie van de resonatorinvloed op de voortplantingssnelheid ingegaan. Daartoe hebben we deze met behulp van verschillende resonatoren, waarvan de afmetingen in tabel XX zijn genoemd, bepaald <sup>5)</sup>.

TABEL XX.

Resonator	Diam. mm.	Lengte 0° C. mm.
$R_I$ Messing <sup>6)</sup>	62	297.7
$R_{II}$ ..	36	804.8
$R_{III}$ ..	35	299.0
$R_{IV}$ Koper	35	801.4

De stikstof hebben we verkregen door verhitting van  $NaN_3$ , uitgespreid in een horizontale hardglazen buis, welke met een slijpstuk

<sup>1)</sup> K. SCHEEL en W. HEUSE, Ann. der Phys. (4) 40, 473, 1913.

<sup>2)</sup> J. H. BRINKWORTH, Proc. Roy. Soc. London (A) 111, 124, 1926.

<sup>3)</sup> H. KAMERLINGH ONNES en A. TH. v. URK, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 169d.

<sup>4)</sup> G. P. NIJHOFF, Diss. Leiden 1928. Comm. Leiden, Suppl. N<sup>o</sup>. 64f.

<sup>5)</sup> W. H. KEESOM en J. A. v. LAMMEREN, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 221c.

<sup>6)</sup> Deze notatie geldt alleen voor de resonatoren bij de metingen van stikstof gebruikt.

aan een vochtvanger gekoppeld was. In deze vochtvanger bevond zich een prop watten om het in de stikstofstroom meegevoerde metallische natrium tegen te houden. De stikstof werd gecondenseerd in een condensor, die gekoeld werd met behulp van vloeibare lucht, kokende onder gereduceerde druk. Na gefractioneerde verdamping werd de stikstof in de resonator toegelaten. De verhitting van het  $\text{NaN}_3$  moest zeer voorzichtig geschieden, daar men anders of een explosie der buis verwachten kon, of verloren gaan van een belangrijke hoeveelheid stikstof door de veiligheid, indien het gas niet vlug genoeg in de condensor verdicht werd. Een schematische voorstelling van de apparatuur vindt men in fig. 16.

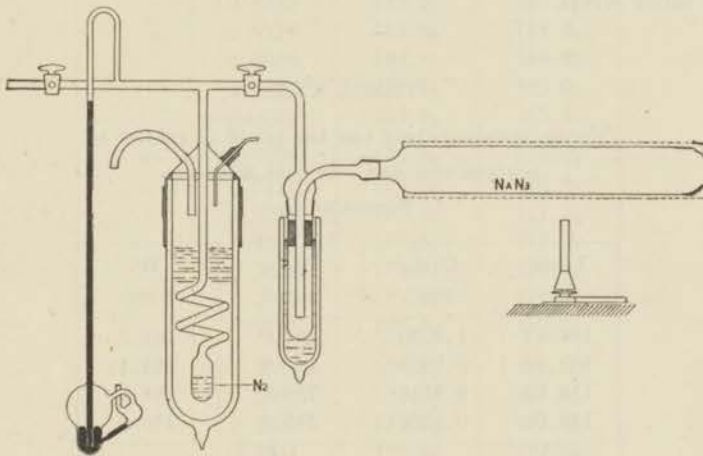


Fig. 16. Apparatuur ter bereiding van stikstof.

## § 2. Experimenteele resultaten.

### a. Metingen bij $0^\circ \text{C}$ , samengevoegd in tabel XXI.

TABEL XXI.

Voortplantingssnelheid van het geluid in stikstof bij  $0^\circ \text{C}$ .

Resonator	Druk atm.	$W_{\text{wgn.}}$ m/sec.	$W$ m/sec.
$R_I$	0.9844	336.5 <sub>5</sub>	337.0 <sub>6</sub>
$R_{II}$	0.9937	336.3	337.1
$R_{III}$	0.9842	336.7	337.5

Een invloed der eindopeningen demonstreert zich uit het grooter zijn van de uitkomst der meting met resonator  $R_{III}$  ten opzichte van die met de resonatoren  $R_I$  en  $R_{II}$ , waar zij kleiner is door de grootere diameter resp. lengte (zie verder hoofdstuk IV). De overeenstemming tusschen de resultaten verkregen met de resonatoren  $R_I$  en  $R_{II}$  is, na toepassing der KIRCHHOFF-HELMHOLTZ-formule, zeer goed.

Ter vergelijking noemen we de waarden van de voortplantings-snelheid van het geluid door SCHWEIKERT <sup>1)</sup> en DIXON, PARKER en CAMPBELL gevonden <sup>2)</sup>. Deze zijn 337.6 resp. 337.5 m/sec.

*b. Metingen bij temperaturen van vloeibaar aethyleen.* Zie hier-voor tabel XXII.

TABEL XXII.

Voortplantingssnelheid van het geluid in stikstof bij temperaturen van vloeibaar aethyleen.

Resonator  $R_I$

Temp. °K.	Druk atm.	$W_{wgn.}$ m/sec.	$W$ m/sec.
166.03	1.0090	262.0	262.2
161.14	0.9925	257.9	258.1
156.53	0.9786	254.1	254.3
146.04	0.9506	245.8	246.0

*c. Vloeibare-zuurstof- en stikstoftemperaturen.*

In dit temperatuurgebied vinden we een meetbare afhankelijkheid van de druk. Om een idee der correctie te hebben, hebben we ook bij deze temperaturen de voortplantingssnelheid in verschillende resonatoren gemeten. We laten in tabel XXIII, XXIV en XXV de resultaten volgen.

In § 3c zullen we de uitkomsten voor de verschillende resonatoren met elkaar in verband brengen.

<sup>1)</sup> G. SCHWEIKERT, Ann. d. Phys. (4) 48, 593, 1915.

<sup>2)</sup> H. B. DIXON, C. CAMPBELL en A. PARKER, Proc. Roy. Soc. London (A) 100, 1, 1921.

TABEL XXIII.

Voortplantingssnelheid van het geluid in stikstof bij vloeibare-zuurstoftemperaturen.

Resonator  $R_I$ 

Temp. °K.	Druk atm.	$W_{wgn.}$ m/sec.	$W$ m/sec.
90.37	0.9299	190.9 <sub>8</sub>	191.0 <sub>8</sub>
	0.7293	191.6 <sub>7</sub>	191.7 <sub>8</sub>
	0.5541	192.1 <sub>1</sub>	192.2 <sub>4</sub>
	0.4380	192.5 <sub>3</sub>	192.6 <sub>7</sub>
	0.3207	192.7 <sub>7</sub>	192.9 <sub>4</sub>
	0.1973	193.1 <sub>1</sub>	193.3 <sub>2</sub>
	0.1176	193.0 <sub>9</sub>	193.3 <sub>7</sub>
82.95	1.0146	181.7 <sub>9</sub>	181.8 <sub>7</sub>
	0.7957	182.7 <sub>2</sub>	182.8 <sub>1</sub>
	0.5953	183.3 <sub>2</sub>	183.4 <sub>2</sub>
	0.4179	183.9 <sub>7</sub>	184.0 <sub>9</sub>
	0.2923	184.4 <sub>8</sub>	184.6 <sub>3</sub>
	0.1921	184.8 <sub>2</sub>	185.0 <sub>8</sub>
	0.1022	185.2 <sub>8</sub>	185.5 <sub>3</sub>
77.95	0.9026	175.9 <sub>8</sub>	176.0 <sub>6</sub>
	0.7122	176.8 <sub>8</sub>	176.9 <sub>6</sub>
	0.5789	177.4 <sub>9</sub>	177.5 <sub>8</sub>
	0.4380	177.9 <sub>4</sub>	178.0 <sub>5</sub>
	0.3029	178.6 <sub>5</sub>	178.7 <sub>8</sub>
	0.2025	179.0 <sub>8</sub>	179.2 <sub>4</sub>
	0.1183	179.5 <sub>5</sub>	179.7 <sub>6</sub>
71.92	0.3879	170.8 <sub>1</sub>	170.9 <sub>1</sub>
	0.3382	171.0 <sub>2</sub>	171.1 <sub>3</sub>
	0.2627	171.5 <sub>1</sub>	171.6 <sub>3</sub>
	0.1931	171.9 <sub>2</sub>	172.0 <sub>6</sub>
	0.1188	172.4 <sub>4</sub>	173.6 <sub>3</sub>

TABEL XXIV.

Voortplantingssnelheid van het geluid in stikstof, bij vloeibare-zuurstoftemperatuur.

Resonator  $R_{III}$ 

Temp. °K.	Druk atm.	$W_{wgn.}$ m/sec.	$W$ m/sec.
79.17	0.9633	177.2 <sub>8</sub>	177.4 <sub>0</sub>
	0.6410	178.7 <sub>1</sub>	178.8 <sub>7</sub>
	0.4515	179.4 <sub>2</sub>	179.6 <sub>1</sub>
	0.2921	180.0 <sub>6</sub>	180.3 <sub>0</sub>
	0.1560	180.8 <sub>9</sub>	181.2 <sub>2</sub>

TABEL XXV.

Voortplantingssnelheid van het geluid in stikstof,  
bij vloeibare-zuurstoftemperatuur.

Resonator  $R_{II}$

Temp. °K.	Druk atm.	$W_{\text{wgn.}}$ m/sec.	$W$ m/sec.
78.36	0.9088	176.4 <sub>4</sub>	176.5 <sub>8</sub>
	0.7083	177.3 <sub>4</sub>	177.5 <sub>0</sub>
	0.5270	178.0 <sub>8</sub>	178.2 <sub>6</sub>
	0.3692	178.7 <sub>0</sub>	178.9 <sub>2</sub>

De meetpunten zijn uitgezet in fig. 17.

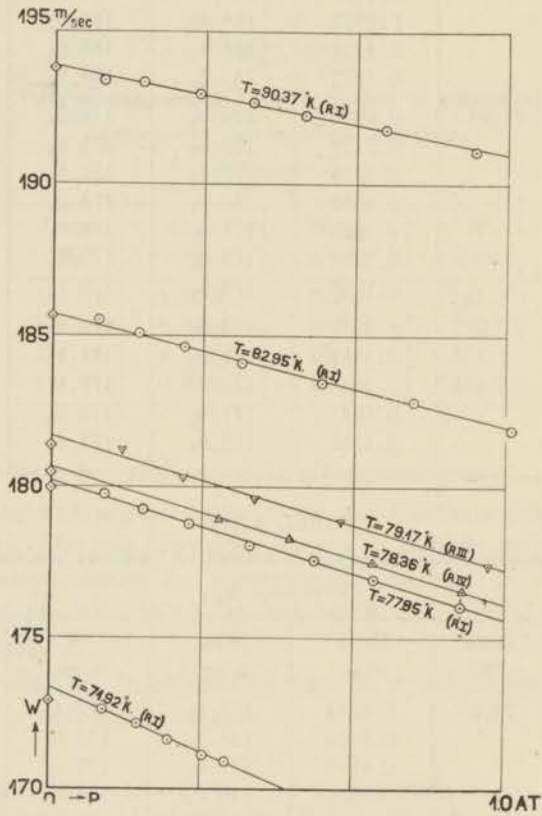


Fig. 17. Voortplantingssnelheid van het geluid in stikstof.

## § 3. Berekeningen.

a.  $0^\circ\text{C}$ . We berekenen de grootheden  $B$ ,  $\frac{dB}{dT}$  en  $\frac{d^2B}{dT^2}$  uit:

$$10^3 \cdot B = 2.207 - 6.102 \frac{10^2}{T} - 2.858 \frac{10^4}{T^2}$$

$$(192^\circ\text{K} < T < 273^\circ\text{K})$$

welke kromme door drie waarden van  $B$ , door NIJHOFF afgeleid uit waarnemingen van KAMERLINGH ONNES en v. URK<sup>1)</sup>, is gelegd. Het resultaat van de berekening der soortelijke warmten met behulp van de formules (4), (5) en (6) uit hoofdstuk II vindt men in tabel XXVI.

TABEL XXVI.  
Moleculairwarmten van stikstof bij  $0^\circ\text{C}$ .

Druk atm.	$C_p$ cal/mol	$C_v$ cal/mol	$C_p/C_v$	$(C_p/C_v)_{p=0}$
0.9844	6.97	4.97	1.402	1.400

Uit het resultaat van  $(C_p/C_v)_{p=0}$  blijkt, dat de invloed der eind-opening van resonator  $R_1$  binnen de nauwkeurigheidsgrens valt. Indien we deze invloed uit de verschillende uitkomsten in tabel XXI door extrapolatie afleiden, vinden we  $0.25$  m/sec., d.w.z.  $< \frac{1}{1000}$ . BRINKWORTH<sup>2)</sup> vindt voor  $C_p/C_v$  de waarde 1.4018 bij  $17^\circ\text{C}$ .

b. *Temperaturen van vloeibaar aethyleen.*

We vinden voor  $B$  de volgende afhankelijkheid van de temperatuur:

$$10^3 \cdot B = 2.254 - 5.866 \frac{10^2}{T} - 3.484 \frac{10^4}{T^2}$$

$$(132^\circ\text{K} < T < 192^\circ\text{K})$$

en met behulp hiervan en de bovengenoemde formules de volgende uitkomsten voor de moleculairwarmten:

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

TABEL XXVII.

Moleculairwarmten van stikstof bij temperaturen van vloeibaar aethyleen.

Temp. °K.	Druk atm.	$C_p$ cal/mol	$C_v$ cal/mol	$C_p/C_v$	$(C_p/C_v)_{p=0}$
166.03	1.0090	7.00	4.97	1.407	1.400
161.14	0.9925	7.01	4.98	1.407	1.400
156.53	0.9786	7.03	5.00	1.406	1.398
146.04	0.9506	6.97	4.93	1.413	1.403

## c. Vloeibare-zuurstof- en stikstoftemperaturen.

1. We hebben de isothermen, geteekend in fig. 17, door lineaire functies van  $p$  voorgesteld, aldus:

$$W = W_0(1 + s \cdot p) \dots \dots \dots (1)$$

De coëfficiënten  $W_0$  en  $s$  werden berekend met behulp van de methode der kleinste quadraten. Dan volgen direct de grootheden  $S$  en  $(C_p/C_v)_{p=0}$ . We weten nl. dat

$$S = \frac{RT}{2W_0^2} \left[ \frac{\partial W^2}{\partial p} \right]_{p=0} = RT \cdot s \text{ en } (C_p/C_v)_{p=0} = \frac{MW_0^2}{R_M T}$$

(zie hoofdstuk II). De uitkomsten zijn deze:

TABEL XXVIII.

Voortplantingssnelheid van het geluid in stikstof; afhankelijkheid van de druk. Resonator  $R_I$ .

Temp. °K.	$W_0$ m/sec.	$s$ atm. $^{-1}$	$10^3 \cdot S$	$(C_p/C_v)_{p=0}$
90.37	193.8 <sub>4</sub>	— 0.01486	— 4.919	1.400 <sub>7</sub>
82.95	185.7 <sub>0</sub>	— 0.01979	— 6.013	1.400 <sub>5</sub>
77.95	180.2 <sub>0</sub>	— 0.02554	— 7.291	1.403 <sub>4</sub>
71.92	173.3 <sub>4</sub>	— 0.03705	— 9.757	1.407 <sub>5</sub>

Het verloop van  $S$  met de temperatuur ziet men in fig. 18, aangegeven met  $\odot$ .

2. We kunnen nu eerst de uitkomsten van de meting met de resonator  $R_I$  vergelijken met die met de resonatoren  $R_{III}$  en  $R_{IV}$ .



Het is het gemakkelijkst dit te doen met de waarden van  $(C_p/C_v)_{p=0}$ , zooals deze uit het verloop van de voortplantingssnelheid met de



Fig. 18.  $S$ -kromme van stikstof.

druk volgen. Hoewel we voor de resonatoren  $R_{III}$  en  $R_{IV}$  over minder meetpunten beschikken voor elk der isothermen, hebben we toch  $(C_p/C_v)_{p=0}$  uit deze berekend, echter na substitutie van een waarde van  $s$ , welke uit de in § 4 berekende  $B$ -kromme volgt. We vinden dan :

TABEL XXIX.

Voortplantingssnelheid van het geluid in stikstof; afhankelijkheid van de druk.  
Resonatoren  $R_{III}$  en  $R_{IV}$ .

Resonator	Temp. °K.	$s$ atm. $^{-1}$	$W_0$ m/sec.	$(C_p/C_v)_{p=0}$
$R_{III}$	79.17	- 0.02505	181.67	1.404 <sub>4</sub>
$R_{IV}$	78.36	- 0.02409	180.66	1.403 <sub>2</sub>
$R_I$ <sup>1)</sup>	77.95	- 0.02554	180.20	1.403 <sub>4</sub>

We zien dus dat de formules van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ de gecorrigeerde voortplantingssnelheden voor de drie resonatoren goed doet kloppen. Van een invloed der eindopeningen, zooals bij 0° C, bespeurt men niet veel meer.

3. Wat ons eenigszins verwondert is, dat voor  $(C_p/C_v)_{p=0}$  bij beide laagste temperaturen uit tabel XXVIII een waarde gevonden wordt, die iets grooter is dan de klassieke. Indien we de rotatie-energie berekenen volgens formule (8), (9) en (10) van hoofdstuk II.

<sup>1)</sup> Overgenomen uit tabel XXVIII.

dan blijkt deze reeds bij veel lagere dan vloeibare-zuurstoftemperaturen de klassieke waarde te bezitten<sup>1)</sup>.

We weten niet welke experimenteele fout deze afwijkingen verklaren kan. Voor zuurstof hebben we ook dergelijke verschillen gevonden. Het zou interessant zijn de metingen naar lagere temperaturen voort te zetten. Met de door ons gebruikte apparatuur is dit evenwel niet mogelijk.

§ 4. *Tweede viriaalcoëfficiënt B; afhankelijkheid van de temperatuur.*

We hebben voor de tweede viriaalcoëfficiënt een vierde-graads kromme in  $1/T$  berekend uit de volgende gegevens<sup>2)</sup> (zie hoofdstuk II, § 4):

$T = 77.95$ °K	$10^3 \cdot S = -7.291$
$T = 90.37$	$10^3 \cdot S = -4.919$
$T = 126.77$	$10^3 \cdot B = -4.542$
$T = 140.00$	$10^3 \cdot S = -1.726$
$T = 151.90$	$10^3 \cdot B = -3.117$

De laatste drie data zijn berekend uit de metingen van KAMERLINGH ONNES en VAN URK<sup>3)</sup>; de  $S$ -waarde bij  $T = 140$ ° K volgt uit de kromme

$$10^3 \cdot B = 2.038 - 5.254 \frac{10^2}{T} - 3.913 \frac{10^4}{T^2}$$

welke de metingen van genoemde experimentatoren weergeeft in het temperatuurgebied van  $-146$  tot  $-121$ ° C.

We vinden tenslotte:

$$10^3 \cdot B = -4.090 + 24.627 \frac{10^2}{T} - 57.319 \frac{10^4}{T^2} + \\ + 41.159 \frac{10^6}{T^3} - 11.403 \frac{10^8}{T^4}.$$

Deze formule representeert het verloop van  $B$  met de temperatuur van  $T = 150$  tot  $T = 70$ ° K.

<sup>1)</sup> Het  $N_2$ -traagheidsmoment ontleenden we aan F. RASETTI, Proc. Nat. Acad. Amer. 15, 515, 1929.

<sup>2)</sup> We hebben  $\lambda = 5/2$  aangenomen, ook bij de temperatuur 77.95° K.

<sup>3)</sup> loc. cit.

Hieronder volgt een tabel van  $S$  en  $B$ -waarden, volgende uit deze formule :

TABEL XXX.  
Tweede viriaalcoëfficiënt van stikstof.

Temp. °K.	$10^3 \cdot S$	$10^3 \cdot B$
70	- 9.961	- 13.382
80	- 6.787	- 10.319
90	- 4.971	- 8.411
100	- 3.813	- 7.026
110	- 3.022	- 5.937
120	- 2.455	- 5.052
130	- 2.038	- 4.322
140	- 1.727	- 3.711
150	- 1.492	- 3.204

In figuur 19 is  $B$  uitgezet als functie van de reciproke temperatuur en voorgesteld door  $\Delta$ .

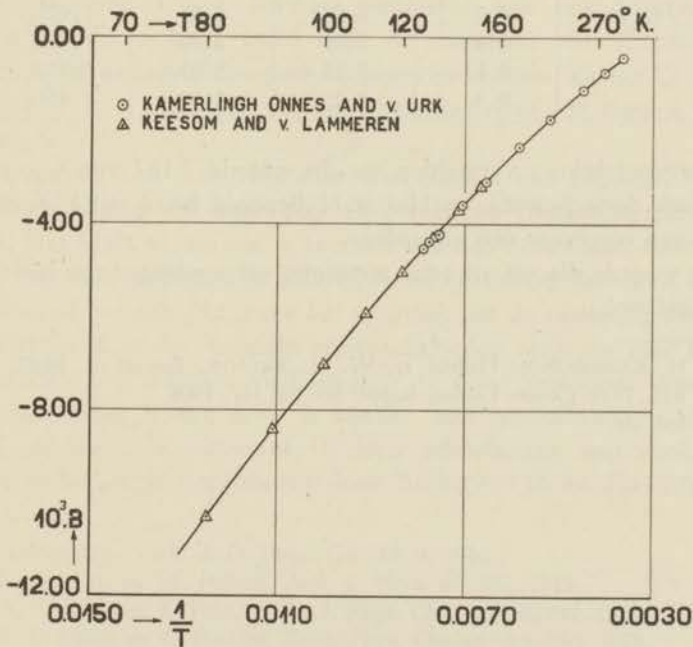


Fig. 19. Tweede viriaalcoëfficiënt van stikstof.

§ 5. Soortelijke warmten bij vloeibare-zuurstoftemperaturen.

Nu eenmaal waarden van  $B$  bekend zijn in het vloeibare-zuurstofgebied, kunnen we overgaan tot het berekenen van de soortelijke warmten met de formules (4) en (5) uit hoofdstuk II. Daartoe hebben we de derde viriaalcoëfficiënt  $C$  berekend uit de „gemiddelde empirische gereduceerde toestandsvergelijking” van KAMERLINGH ONNES <sup>1)</sup>.

De voortplantingssnelheden  $W$  volgen direct uit de coëfficiënten  $W_0$  en  $s$  uit § 3. We vinden:

TABEL XXXI.  
Moleculairwarmten van stikstof.

Temp. °K.	Druk atm.	$C_p$ cal/mol	$C_v$ cal/mol	$C_p/C_v$
90.37	0.0	6.94	4.96	1.400 <sub>7</sub>
	0.3	7.01	4.97	1.409 <sub>7</sub>
	0.6	7.08	4.99	1.419 <sub>1</sub>
	0.9	7.15	5.00	1.428 <sub>9</sub>
82.95	0.0	6.94	4.96	1.400 <sub>5</sub>
	0.3	7.05	5.00	1.411 <sub>0</sub>
	0.6	7.15	5.03	1.422 <sub>1</sub>
	0.9	7.25	5.08	1.433 <sub>9</sub>

Ter vergelijking vermelden we de waarde 7.162 van  $C_p$ , calorimetrisch door SCHEEL en HEUSE <sup>2)</sup> bepaald bij  $T = 92^\circ \text{K}$  en een druk van ongeveer één atmosfeer.

De waarde die wij uit onze metingen extrapolereen zou bedragen: 7.17 cal/mol.

<sup>1)</sup> H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM, *Encycl. d. Math. Wiss.* V 10, 615, 1912. *Comm. Leiden, Suppl. N<sup>o</sup>. 23, 117, 1908.*

<sup>2)</sup> loc. cit.

## HOOFDSTUK VII.

### Voortplantingssnelheid van het geluid in ortho-para-waterstofmengsels.

#### § 1. *Inleiding.*

a. In hoofdstuk I hebben we al gezien, hoe HUND het uitzonderlijke gedrag van waterstof wat betreft de molecuulairwarmte trachtte te verklaren door verschillende gewichten aan beide molecuultoestanden, waarop HEISENBERG reeds gewezen had, toe te kennen.

De veronderstelling van DENNISON dat beide waterstofmodificaties praktisch niet in elkaar konden overgaan deed de theoretische waarden der rotatiewarmte quantitatief goed kloppen met de toenmaals bestaande experimentele uitkomsten van EUCKEN's soortelijke warmtemetingen<sup>1)</sup> van normale waterstof (zie ook SCHEEL en HEUSE<sup>2)</sup>). Even later werd door de metingen van EUCKEN en HILLER<sup>3)</sup> bij andere ortho-para-mengverhoudingen, en van CLUSIUS en HILLER<sup>4)</sup> in praktisch zuivere para-waterstof, de theorie fraai bevestigd.

Theoretisch kon men voor elke temperatuur een bepaalde evenwichtsverhouding van beide soorten berekenen (totaalenergie minimaal). Het heeft nl. zin om te spreken van een evenwicht, daar ten slotte nog een eindige overgangswaarschijnlijkheid tusschen beide modificaties bestaat. Nu bleek het mogelijk om de instelling van het evenwicht, dat onder normale omstandigheden eerst na zeer lange tijd bereikt zou worden, veel vlugger te doen verlopen door de waterstof onder hoge druk in contact met metaalwanden te bewaren, of door de waterstof te doen adsorbeeren aan kool. Dit laatste is het eerst geprobeerd door BONHOEFFER en HARTECK<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> A. EUCKEN, Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 4, 1916.

<sup>2)</sup> K. SCHEEL en W. HEUSE, Ann. d. Phys. 40, 492, 1913.

<sup>3)</sup> A. EUCKEN en K. HILLER, Zs. f. Phys. Chemie, B 4, 142, 1929.

<sup>4)</sup> K. CLUSIUS en K. HILLER, Zs. f. Phys. Chemie, B 4, 158, 1929.

<sup>5)</sup> K. F. BONHOEFFER en P. HARTECK, Zs. f. Phys. Chem. B 4, 113, 1929.

die, na adsorbtie aan kool, gekoeld tot vloeibare-waterstoftemperatuur, en afpomping een andere soortelijke warmte van de waterstof constateerden.

Hetzelfde hebben EUCKEN en HILLER waargenomen door de waterstof dagen achtereen onder hooge druk (180 atm.) in een stalen vat bij vloeibare-luchttemperatuur te bewaren. Zoo hebben zij ook de invloed van een katalysator (platina asbest) op de concentratieverhouding, die uit de gemeten soortelijke warmte berekend werd, geobserveerd, in aansluiting aan het werk van BONHOEFFER en HARTECK, die uitgebreide experimenten omtrent de overgangssnelheid in afhankelijkheid van concentratie en katalysatorwerking bij verschillende temperaturen hebben uitgevoerd. Het is BONHOEFFER en HARTECK gebleken dat de omzetting naar de evenwichtsverhouding door actieve adsorbtiekool relatief zeer snel verloopt. Uitgaande van normale waterstof was b.v. na 10 minuten de evenwichtsverhouding bij vloeibare-waterstoftemperatuur (20° K) reeds tot op 1.7 % bereikt, terwijl in bovengenoemde experimenten van EUCKEN en HILLER de evenwichtsverhouding in geen enkel geval volledig bereikt werd.

Omtrent het mechanisme van de omzetting door katalysatorwerking van kool en andere stoffen, zijn nog een aantal experimenten van meer recente datum bekend. Uit deze is gebleken dat paramagnetische moleculen of ionen een belangrijke rol in de omzetting spelen. FARKAS en SACHSSE<sup>1)</sup> hebben de katalytische werking van een aantal paramagnetische gassen onderzocht. RUMMEL<sup>2)</sup> ziet daarom de katalysatorwerking van kool als een gevolg van een restmagnetisme van de buitenste C-atomen aan het oppervlak. Zoo hebben TAYLOR en DIAMOND<sup>3)</sup> een aantal stoffen gevonden die buitengewoon goed katalyseren. Deze stoffen vertoonen ook een groot paramagnetisme. WIGNER<sup>4)</sup> heeft de omzetting quantummechanisch behandeld en komt tot de conclusie dat het storingsveld van het paramagnetisch molecuul of ion het overgangsverbod para  $\rightleftharpoons$  ortho voor een aanzienlijk deel opheft. RUMMEL en BURSTEIN

<sup>1)</sup> L. FARKAS en H. SACHSSE, Zs. f. Phys. Chem. (B) **23**, 1, 1933; *ibid* (B) **23**, 19, 1933.

<sup>2)</sup> K. W. RUMMEL, Zs. f. Phys. Chem. (A) **167**, 221, 1933.

<sup>3)</sup> H. S. TAYLOR en H. DIAMOND, Journ. Am. Chem. Soc. **55**, 2613, 1933.

<sup>4)</sup> E. WIGNER, Zs. f. Phys. Chem. (B) **23**, 28, 1933.

& KASHTANOV<sup>1)</sup> hebben nog onderzocht in hoeverre de katalysatorwerking van kool door geadsorbeerde gassen verkleind kan worden (zuurstof, geadsorbeerd bij lage temperatuur, vergroot daarentegen de katalysatorwerking als gevolg van haar paramagnetisme).

In vaste en vloeibare toestand van de waterstof is de omzettingssnelheid gemeten door CREMER en POLANYI<sup>2)</sup>. Voor uitvoeriger behandeling verwijzen we echter naar de oorspronkelijke literatuur.

TABEL XXXII.  
Evenwichtsconcentraties van para-waterstof in afhankelijkheid van de temperatuur.

Temp. °K.	Para-H <sub>2</sub> %
21.2	99.7
28.3	97.8
42.5	85.8
60.0	65.2
85.0	48.0
170.0	25.3

We zagen dus dat we elke gewenschte para-waterstofconcentratie (mits boven 25 %) kunnen verkrijgen door de adsorbtielokool tot de juiste temperatuur te koelen en de waterstof eenige tijd eraan te laten adsorbeeren. Hierboven vindt men een tabel van de temperatuurafhankelijkheid der evenwichtsverhouding<sup>3)</sup> (fig. 20). Practisch verkrijgt men de evenwichtsconcentratie door de waterstof langzaam door de kool te laten doorstromen. Men is dan echter niet zeker de evenwichtsverhouding geheel bereikt te hebben, zoodat de mengverhouding nog gemeten dient te worden. Zie verder § 2.

*b.* Naast de onder *a.* genoemde directe metingen der moleculairwarmten kennen we nog de metingen van de voortplantingssnelheid van het geluid in normale waterstof van GRÜNEISEN en MERKEL<sup>4)</sup>, CORNISH en EASTMAN<sup>5)</sup>, waaruit zij ook soortelijke warmten heb-

1) R. BURSTEIN en P. KASHTANOV, Nature **133**, 571, 1934.

2) E. CREMER en M. POLANYI, Zs. f. Phys. Chem. (B) **21**, 459, 1933.

3) Ontleend aan A. EUCKEN en K. HILLER, loc. cit.

4) E. GRÜNEISEN en E. MERKEL, Ann. d. Phys., **66**, 344, 1921.

5) R. E. CORNISH en E. D. EASTMAN, Journ. Am. Chem. Soc., **50**, 627, 1925.

ben berekend. BRINKWORTH<sup>1)</sup> bepaalde de verhouding  $C_p/C_v$  van normale waterstof bij vloeibare-luchttemperaturen door middel van de adiabatiscbe-expansiemethode.

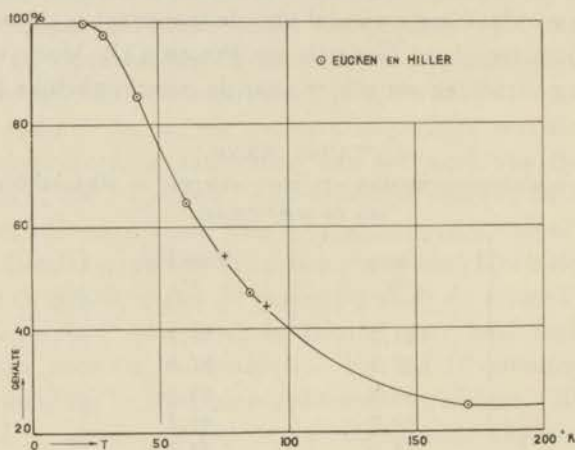


Fig. 20. Evenwichtsconcentratie van para-waterstof.

## § 2. Apparatuur.

Het bereiden van verschillende ortho-para-waterstofmengsels maakte het noodig een afzonderlijke apparatuur aan de bestaande toe te voegen, terwijl nog enkele veranderingen in deze moesten worden aangebracht, teneinde terugloopen van hoogere para-gehalten in de toevoerleidingen (welke op kamertemperatuur zijn), tegen te gaan. Voor de bereiding der para- $H_2$  diende een met zeer fijn Norit gevulde spiraal, welke in een cryostaatglas was aangebracht. Een prop glaswol aan beide zijden van de Norit zorgde dat deze zoo min mogelijk door de gasstroom werd medegevoerd. Het cryostaatglas kon gevuld worden met waterstof of zuurstof al naar het para-gehalte dat we wenschten te verkrijgen.

Door de kranen  $K_1$  en  $K_2$  (zie fig. 21) zoo te plaatsen dat de spiraal in verbinding kwam met de toeleidingsbuizen naar waterstofflesch en resonator, kon het gas met regelbare snelheid doorstroomen door de Norit.

<sup>1)</sup> H. BRINKWORTH, Proc. Roy. Soc. London, (A) 107, 510, 1925.



De toeleidingsbuis van koolcryostaat naar resonator bestond geheel uit glas, zoodanig, dat de laschplaats aan de nieuwzilverbuis,

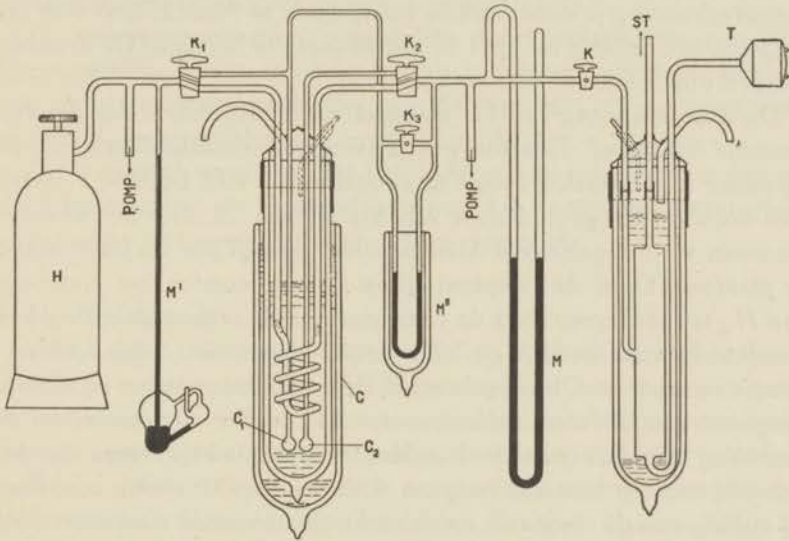


Fig. 21. Apparatuur voor de bereiding van para-waterstof.

gesoldeerd aan de resonator, zich binnen de cryostaat-kap bevond, en dus niet de kamertemperatuur kon aannemen. Echter lag zij wel boven de vloeistofspiegel. Het was ook een glazen buis welke de resonator met de stetoscoop *St* verbond, waarvan de laschplaats aan de nieuwzilverbuis zich eveneens in de cryostaat-kap bevond. Deze voorzorgen waren genomen teneinde de omzetting van een hooger para-gehalte naar de evenwichtsverhouding zooveel mogelijk te verhinderen. Het is nl. bekend, dat metaalwanden de omzettingssnelheid bij kamertemperatuur vergrooten. De verbindingsbuis van telefoon met resonator was echter geheel van nieuwzilver, daar zij toch zeer lang is en voor het grootste deel op lage temperatuur. De vermenging van het gas in de telefoondoos met dat in de resonator zou door diffusie moeten geschieden, hetgeen dus een lange tijd zou noodig hebben (buisdiameter = 6 mm).

Het para-gehalte van het ortho-para-waterstofmengsel waarin we de voortplantingssnelheid van het geluid maten, bepaalden we met behulp van de dampspanning. Door KEESOM, BIJL en mej. v. D.

HORST<sup>1)</sup> is het dampspanningsverschil van zuiver-para- en normale waterstof, bij temperaturen in de buurt van het kookpunt, bepaald. Het verschil bedraagt  $\pm 27$  mm Hg. De dampspanning van zekere mengverhouding is door lineaire interpolatie te vinden. Zoo was het mogelijk het gehalte tot op 1 % nauwkeurig te bepalen. De drukken werden afgelezen met een kathetometer.

De dampspanning van het mengsel werd vergeleken met die van normale waterstof. Daartoe waren twee condensatiebolletjes  $c_1$  en  $c_2$  onder in de koolcryostaat C aangebracht. Eén bolletje  $c_1$  werd met normale  $H_2$  gevuld door  $K_1$ , het andere,  $c_2$ , met het mengsel waarvan we het gehalte wilden bepalen, door  $K_2$  in de juiste stand te plaatsen. Door de temperatuur in C ver beneden het kookpunt van  $H_2$  te reduceeren, kon de waterstof aan de resonator onttrokken worden. Daarna werd  $K$  gesloten en de temperatuur weer op kookpunt van waterstof teruggebracht. Beide bolletjes staan in verbinding met een differentiaalmanometer  $M''$ , welke manometer bij de bereiding der para-waterstof onderaan werd dichtgevroren om het gebruik van een kraan te ontgaan. Deze zou noodzakelijk zijn, daar bij vulling van de resonator op de rechterhelft van de manometer een zekere druk zou staan, terwijl de linkerhelft nog vacuum stond. Een kraan geeft echter altijd verontreiniging van het kwik, dus van de menisci, waarom we tot genoemde constructie zijn overgegaan<sup>2)</sup>.

Zoodra beide bolletjes gevuld waren werd het luchtglasje om  $M''$  weggenomen, en stelden zich de kwikmenisci in. De druk van het para-rijke mengsel werd nog op een gesloten manometer  $M$  afgelezen.

Het onttrekken van de waterstof aan de resonator geschiedde uit het midden van deze. De toevoerleiding mondde met een zeer kleine opening op halve hoogte in de resonator uit. Na de dampspanningsmeting werd de resonator weer gevuld uit het condensatiebolletje  $c_2$  door eenvoudig  $K_2$  te openen. Daarna werden  $c_1$  en  $c_2$  geëvacueerd en na de meting van de voortplantingssnelheid opnieuw gevuld, d.w.z.  $c_1$  met nieuwe normale  $H_2$ ,  $c_2$  weer met gas uit de resonator.

Bij enkele metingen van lager para-gehalte werd C eerst met

1) W. H. KEESOM, A. BIJL en Mej. H. V. D. HORST, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 217a.

2) Deze constructie is aanvankelijk door Dr. VAN SANTEN, assistent aan het cryogeen laboratorium, toegepast.

vloeibare zuurstof gevuld (eventueel gereduceerd) voor het verkrijgen van de gewenschte ortho-para-verhouding. Daarna werd de cryostaat door een hevelbuisje leeggeblazen, en dan met vloeibare waterstof gevuld voor de dampspanningsmeting.

De temperatuurmeting geschiedde door middel van twee *Pt*-thermometers, boven en onder aan de resonator bevestigd. Met het oog op betere warmtegeleiding was de resonator uit roodkoper vervaardigd. Lengte 801.4 mm en diameter 35 mm.

De waterstof waarmede de flesch *H* was gevuld werd verkregen door verdamping uit de liquifactor van het cryogeen laboratorium, nadat eerst leidingen en flesch waren gespoeld.

### § 3. *Metingen en resultaten.*

We hebben metingen uitgevoerd bij  $0^{\circ}\text{C}$ ., temperaturen van vloeibaar aethyleen en van vloeibare zuurstof. Om de correctie van de resonator op de voortplantingssnelheid, zooals zij gegeven wordt door de formule van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ, op de proef te stellen, hebben we bij  $0^{\circ}\text{C}$  in meerdere resonatoren metingen uitgevoerd. We verwijzen hiervoor naar hoofdstuk IV, § 4. De resultaten bij andere temperaturen, die in tabel XXXIII worden genoemd, zijn alle

TABEL XXXIII.  
Voortplantingssnelheid van het geluid in waterstof van enkele para-concentraties.

Datum	Temp. $^{\circ}\text{K}$ .	Druk atm.	$\%$ para- waterstof	$W_{\text{wgn.}}$ m/sec
15--5 '33	165.0	1.0209	25	993.0
23--10	90.52	1.0305	25	770.1
19--1	89.30	0.9792	25	763.8
"	82.23	0.9999	25	736.8
24--1	78.27	0.9982	25	720.8
"	70.84	0.9865	25	687.9
16--5	165.28	0.8779	92	953.4
30--3	90.31	1.0108	91	745.9
4--4	78.14	0.8598	96	705.1
9--5	69.79	0.9749	92	677.2
17--5	170.54	0.8868	54	689.0
28--4	90.45	0.8618	44 <sub>5</sub>	764.0

verkregen met behulp van de resonator  $R_{IV}$  met bovengenoemde afmetingen. Het para-gehalte werd uit de beide bepalingen, voor en na elke meting, die slechts weinig uit elkaar lagen, gemiddeld. De absolute nauwkeurigheid in het para-gehalte is 1 %. In fig. 20 hebben we met + twee contrôlepunten uit onze metingen aangegeven.

Bij alle temperaturen hebben we twee resonantiemaxima bepaald, nl. de grondtoon en 1<sup>e</sup> boventoon bij temperaturen van vloeibaar aethyleen en de 1<sup>e</sup> en 2<sup>e</sup> boventoon bij vloeibare-zuurstoftemperaturen.

*a. Vloeibare-zuurstoftemperaturen.*

De beide maxima vertoonen alle hetzelfde gedrag als genoemd in hoofdstuk IV, § 6 (zie fig. 12,  $R_{IV}$ ), nl. een oploopen van de tot eerste boventoon herleide eigenfrequentie naar hooger ordegetal van de boventoon (verschil is  $\pm 1.8$  op 1000). Voor de berekening der  $W_{\text{wgn}}$  hebben we daarom voor alle metingen de herleide eigenfrequenties lineair geïnterpoleerd tot een frequentie van 1200 H, omdat in de buurt van deze frequentie de invloed der eindopeningen klein is. Ter berekening van de voortplantingssnelheid van het geluid in de vrije ruimte hebben we de uitkomsten gecorrigeerd met de formule van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ. Deze blijkt tot goede resultaten te voeren (zie nog hoofdstuk IV, § 8).

*b. Temperaturen van vloeibaar aethyleen.*

Bij deze temperaturen is het verschil tusschen 1<sup>e</sup> en 0<sup>e</sup> (tot 1<sup>e</sup> herleide) eigenfrequentie veel grooter dan in het vorige geval. De maxima liggen bij  $\pm 600$  en  $\pm 1200$  H; we hebben daarom hier slechts de 1<sup>e</sup> boventoon ter berekening der  $W_{\text{wgn}}$  gebruikt.

§ 4. *Berekeningen.*

Voor de berekening der soortelijke warmten uit de metingen bij alle temperaturen hebben we gebruik gemaakt van  $B$ - en  $dB/dT$ -waarden, afgeleid uit een universeele kromme voor  $B$  als functie van de temperatuur. Zij is gelegd door 10 punten van NIJHOFF en

KEESOM<sup>1)</sup> en KAMERLINGH ONNES en PENNING<sup>2)</sup>. Deze kromme wordt voorgesteld door :

$$10^3 \cdot B = 0.8742 - 55.818 \cdot \frac{1}{T} - 5.1515 \cdot \frac{10^3}{T^2} + 1.0099 \cdot \frac{10^5}{T^3} \dots \quad (1)$$

De coëfficiënten zijn berekend met behulp van de methode der kleinste quadraten. Deze formule is geldig van  $+100^\circ \text{C}$  tot  $-225^\circ \text{C}$ . In tabel XXXIV vindt men de punten, ontleend aan ge-

TABEL XXXIV.

Tweede viriaalcoëfficiënt van waterstof.

Ontleend aan :	$t$ °C.	$10^3 \cdot B$	$10^3 \cdot B$ be- rekend uit (1)
NIJHOFF en KEESOM	+ 100	+ 0.686	+ 0.690
id.	+ 20	+ 0.631	0.628
id.	0	+ 0.605	0.606
KAMERLINGH ONNES	- 103.6	+ 0.388	0.386
en PENNING	- 139.9	+ 0.210	+ 0.207
id.	- 182.7	- 0.240	- 0.237
id.	- 204.0	- 0.710	0.706
id.	- 212.7	- 1.008	1.004
id.	- 217.3	- 1.188	2.199
id.	- 225.4	- 1.633	- 1.630

noemde experimentatoren. Daarnaast de uit formule (1) volgende waarden van  $B$ , waaruit blijkt dat de temperatuurafhankelijkheid van de tweede viriaalcoëfficiënt door deze formule goed wordt gerepresenteerd.

In tabel XXXV vindt men het geheel der berekeningen bij elkaar gevoegd. De formules, volgens welke de verhouding van de soortelijke warmten en deze zelf uit de voortplantingssnelheid zijn berekend, vindt men in hoofdstuk II (formules (4) en (5)). De  $C$ 's zijn hierin bij deze temperaturen geheel te verwaarlozen. In tabel XXXV zijn eveneens de uit formule (1) volgende waarden van  $B$  en  $\frac{dB}{dT}$  bij de betreffende temperaturen vermeld.

1) G. P. NIJHOFF en W. H. KEESOM, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 188d.  
G. P. NIJHOFF, Diss. Leiden 1928.

2) H. KAMERLINGH ONNES en F. M. PENNING, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 165b.

Voor het moleculairgewicht namen we 2.016.

TABEL XXXV.  
Moleculairwarmten van waterstof.

Temp. °K.	$W$ m/sec.	$10^3 \cdot B$	$10^6 \cdot \frac{dB}{dT}$	$C_p/C_v$	$C_p$ cal/mol	$C_v$ cal/mol	$C_v$ theor. cal/mol	Para-H <sub>2</sub> %
165.0	997.7	+ 0.370	3.92	1.461	—	4.32	4.23	25
90.52	772.4	- 0.235	16.19	1.600	—	3.34	3.27	25
89.30	766.4	- 0.255	16.70	1.597	—	3.35	3.26	25
82.23	738.8	- 0.385	20.15	1.613	—	3.27	3.18	25
78.27	722.6	- 0.469	22.52	1.622	—	3.23	3.14	25
70.84	689.6	- 0.656	28.07	1.635	—	3.17	3.08	25
165.28	957.8	+ 0.370	3.92	1.344	7.78	5.79	5.77	92
90.31	748.1	- 0.238	16.27	1.505	5.97	3.97	3.96	91
78.14	707.3	- 0.472	22.61	1.556	5.62	3.61	3.57	96
69.79	679.0	- 0.686	29.00	1.610	5.31	3.30	3.30	92
170.54	994.6	+ 0.390	3.64	1.405	6.90	4.91	4.89	54
90.45	766.5	- 0.237	16.22	1.572	5.45	3.47	3.47	44 <sub>5</sub>

§ 5. *Conclusies.*

De theoretische waarden in deze tabel zijn berekend met behulp van de formules van DENISSON <sup>1)</sup> genoemd in hoofdstuk I, formule 10, pg. 15. Het traagheidsmoment van het waterstofmolecuul ontleenden we aan HORI <sup>2)</sup>, t.w.  $4.67 \cdot 10^{-41}$ . We zien, dat, afgezien van de metingen van normale waterstof, de soortelijke warmten door deze formules goed worden gerepresenteerd, een bewijs dus voor de juistheid der statistische energieverdeling van beide waterstof-modificaties.

Wat de afwijking der uitkomsten voor normale waterstof betreft, veronderstellen we, gezien het systematische gedrag, dat een verontreiniging van het gas de oorzaak geweest is. Immers, bij de andere para-gehalten is het gas gezuiverd door condensatie bij vloeibare-waterstoftemperatuur in het condensatiebolletje en gedurende het doorstromen door de met vloeibare waterstof gekoelde Norit-spiraal; de normale waterstof is echter door een in de figuur niet geteekende directe verbinding tusschen de waterstofflesch en de resonator in deze toegelaten.

<sup>1)</sup> Zie nog S. DÄUMICHEN, Zs. f. Phys. 62, 414, 1930.

<sup>2)</sup> TAKEO HORI, Zs. f. Phys. 44, 850, 1928.

In fig. 22 hebben we het verloop van de rotatiewarmte met de temperatuur voor enkele para-ortho-mengverhoudingen geteekend.

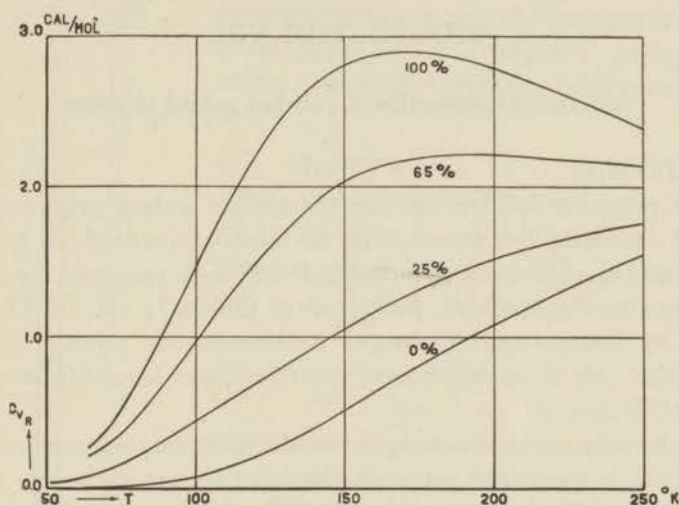


Fig. 22. Rotatie-warmte van waterstof bij verschillende para-concentraties.

zoals ze uit de formules van DENISSON volgen. We zien, dat bij  $20^{\circ}$  K de rotatiewarmte geheel verdwenen is, terwijl ze bij kamertemperatuur practisch de klassieke waarde voor een tweeatomig molecuul heeft aangenomen. Voor para-waterstof stijgt ze naar hogere temperaturen veel sneller dan voor ortho-waterstof, als gevolg van het feit, dat beide modificaties voor hoge temperaturen dezelfde energie-inhoud moeten hebben, terwijl bij vloeibare-waterstoftemperaturen ortho-waterstof (met laagste rotatiequantengetal  $m=1$ ) een veel grotere energie-inhoud heeft dan para-waterstof (laagste  $m=0$ ). Het energieverschil is te berekenen uit de toestandsommen (zie hoofdstuk I) en bedraagt bij zeer lage temperaturen (waar men slechts met de eerste term der toestandssom behoeft te rekenen)

$$2 \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \cdot R = 336 \text{ cal. per grammolecuul.}$$

Opmerkelijk is, dat de rotatiewarmte van 100 %-para-waterstof bij zekere temperatuur de klassieke waarde  $R$  zeer sterk overschrijdt.

## HOOFDSTUK VIII.

### Voortplantingssnelheid van het geluid in neon.

#### § 1. *Inleiding.*

Van neon kenden we tot nog toe slechts weinig gegevens wat betreft de soortelijke warmten en de toestandsvergelijking bij lage temperaturen. De laatste is bekend uit isothermenmetingen van CROMMELIN, PALACIOS en KAMERLINGH ONNES <sup>1)</sup> tot  $-217.5^{\circ}\text{C}$ . CATH en KAMERLINGH ONNES <sup>2)</sup> berekenden de tweede viriaalcoëfficiënt uit hun metingen van de spanningscoëfficiënt tot  $-220^{\circ}\text{C}$ .

Wij hebben uit onze metingen van de voortplantingssnelheid van het geluid de soortelijke warmten, die, voor zoover wij weten, in het geheel niet bekend zijn beneden  $0^{\circ}\text{C}$ , bepaald tot in het temperatuurgebied van vloeibaar neon, zoomede uit de drukafhankelijkheid van de voortplantingssnelheid een temperatuurafhankelijkheid van de tweede viriaalcoëfficiënt berekend <sup>3)</sup>; hierbij hebben we gebruik gemaakt van enkele waarden van  $B$  van CATH en KAMERLINGH ONNES bij hogere temperaturen.

Het verkrijgen van temperaturen van vloeibaar neon leverde nog complicaties op daar we niet over een voldoende groote hoeveelheid neon beschikten om een vloeistofbad te verwezenlijken. KEESOM en LISMAN <sup>4)</sup> stonden voor dezelfde moeilijkheid bij hun metingen van de smeltlijn van neon. Zij bouwden een z.g. drukcryostaat, waarin waterstof onder een druk van  $\pm 5$  atm. kookte. Wij hebben echter een andere methode gevolgd, nl. gebruik gemaakt van een speciale dampcryostaat, eenigszins afwijkende van de constructie die in het cryogeen laboratorium voor de thermometrie in het algemeen toe-

1) C. A. CROMMELIN, J. PALACIOS MARTINEZ en H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 154a.

H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 147d.

2) P. G. CATH en H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 156a.

3) W. H. KEESOM en J. A. v. LAMMEREN, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 234c.

4) W. H. KEESOM en J. H. C. LISMAN, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 213f.



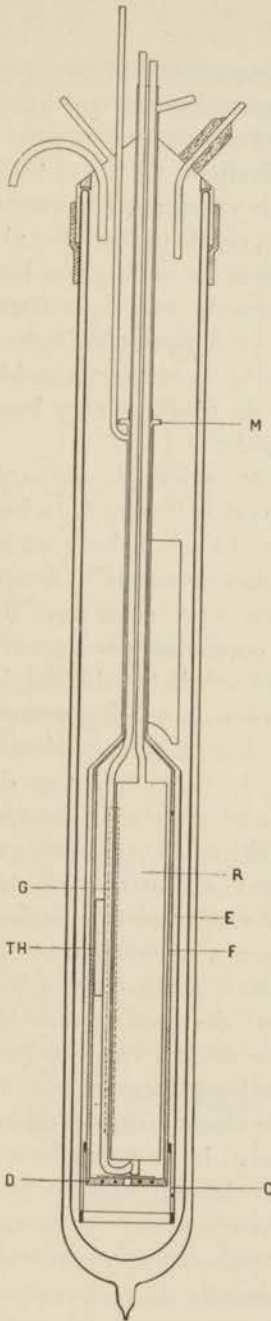


Fig. 23.  
Waterstof-dampcryostaat.

gepast wordt. Met onze cryostaat is het mogelijk het geheele gebied tusschen vloeibare-waterstof- en zuurstoftemperaturen te overbruggen. In de volgende paragraaf zullen we deze cryostaat beschrijven<sup>1)</sup>.

## § 2. Apparatuur.

Voor de metingen bij  $0^{\circ}\text{C}$  tot en met die bij vloeibare-zuurstoftemperaturen konden we de gewone opstelling gebruiken, die in hoofdstuk III beschreven is. De resonator was uit messing vervaardigd. De afmetingen waren: Diam. 62 mm; lengte ( $0^{\circ}\text{C}$ ) 297.7 mm. Voor de metingen bij temperaturen van vloeibaar neon hebben we naast deze apparatuur een aparte cryostaatopstelling als volgt gebouwd: De resonator (diam. 35 mm., lengte bij  $0^{\circ}\text{C}$  193.8 mm), nu van roodkoper vervaardigd met het oog op de betere warmtegeleiding, is gemonteerd in een metalen vacuummantel (zie fig. 23). De binnen- en buitenwand van deze mantel zijn aan de bovenzijde verbonden door een elastisch, zeer dun, nieuwzilveren membraan, aan de onderzijde door een eveneens zeer dunne manchet van hetzelfde materiaal, op eenige hoogte boven de onderzijde der binnenbuis aan deze gesoldeerd. Oorspronkelijk waren de randen van deze manchet aan boven- en onderzijde naar buiten resp. naar binnen geforceerd, en met tin aan de wanden van de vacuummantel gesoldeerd. Echter bleek deze constructie niet houdbaar, want

<sup>1)</sup> Het model van deze cryostaat was oorspronkelijk door Drs. H. H. KRAAK, assistent aan het cryogeen laboratorium, ontworpen.

zoodra het geheel werd afgekoeld tot vloeibare-waterstoftemperaturen, scheurde het nieuwzilver op plaatsen waar het materiaal geforceerd was. Door toepassing van messingringen (zie teekeningen), waardoor het forceeren achterwege kon blijven, is dit euvel verholpen. Het membraan aan de bovenzijde van de vacuummantel neemt het verschil in krimp op bij de vulling van de cryostaat. Het was nl. zoo, dat de binnenruimte eerst later volstroomde na vulling van het cryostaatglas met vloeibare waterstof, als gevolg van de heftige verdamping en de weerstand in de waterstof-verdampingsleidingen, niettegenstaande het geheel met vloeibare lucht werd voorgekoeld. Vóór het aanbrengen der membraan werd de nieuwzilveren buis (boven de meetruimte) eenvoudig inelkaar gedrukt.

De binnenbuis der vacuumruimte is aan de onderzijde gesloten door een koperen schijf waarin een stookspiraal is ingelegd. In het midden der schijf bevindt zich een opening, welke aan de bovenzijde is afgedekt door een plaatje, zoodat de doorstroomende damp, komend van de vloeistofspiegel, welke gelijk moet staan met de onderzijde der buitenbuis, langs een groot oppervlak der verwarmingsschijf stroomt. Als nu het cryostaatglas wordt gevuld, zal de meetruimte langzaam volstromen zoodra kraan *K* wordt geopend (zie fig. 24). Nadat zij geheel gevuld is, wordt *K* weer gesloten, waardoor de vloeistofspiegel zal dalen tot de onderzijde van de buitenmantel; dit is herkenbaar aan de oliemanometer *Ma*, die dan een maximum drukverschil aanwijst. Men schakelt nu de verwarmingsstroom door de stookspiraal in, terwijl *K* zoo geplaatst wordt dat een stationaire gasstroom intreedt, waarbij de vloeistofspiegel onderaan blijft staan. Deze gasstroom kan op een stroomingsmeter *D* worden afgelezen en door middel van *K* constant gehouden worden. De temperatuur ervan wordt geregeld door de stookstroom. De temperatuur wordt eerst grof ingesteld door middel van een gas-thermometertje, dat juist boven de stookschijf geplaatst is. Met dit thermometertje kan men constateeren, dat de vloeistofspiegel na het sluiten van *K* het verwarmingselement passeert. In de meetruimte is een *Pt*-thermometer gemonteerd welke met behulp van de gas-thermometer is gecalibreerd tusschen vloeibare-zuurstof- en waterstoftemperaturen. De medewerker, die de temperatuur waarneemt, regelt tegelijk de stookstroom en kan zodoende de temperatuurschommeling binnen  $0.03^{\circ}$  houden. Teneinde een zoo goed mogelijk

gelijkmatige temperatuurverdeling te verkrijgen, is nog de binnenbuis van de vacuummantel van dikwandig roodkoper vervaardigd.

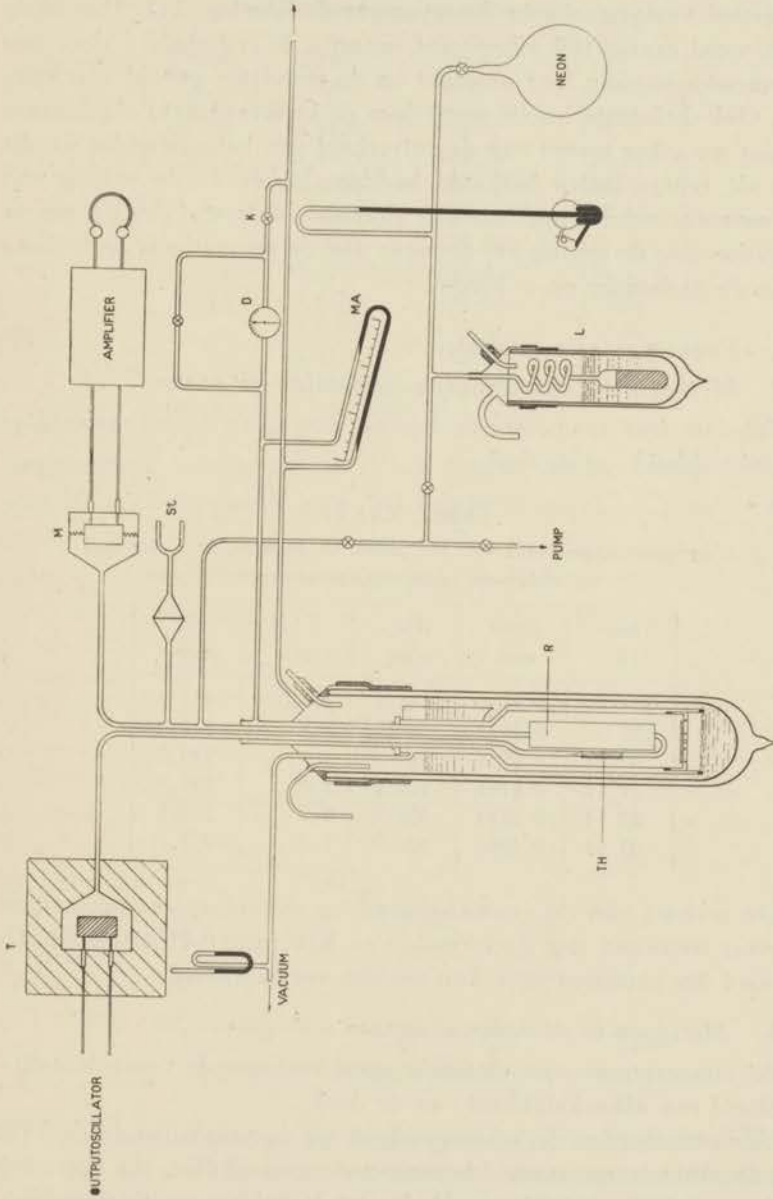


Fig. 24. Apparaat voor de metingen van neon.

Voordat het neon vanuit de ballon in de resonator werd toegelaten, werd het eerst door koeling met zeer laag gereduceerde (vaste) waterstof vastgemaakt in de cryostaat *L* (zie fig. 24). Het vaste neon werd eenige tijd afgepompt, waarna de cryostaat *L* door een verwarmingsstroom leeg gestookt en de resonator gevuld kon worden. Ook de laatste fractie werd door de kwikveiligheid afgeblazen, zoodat we zeker waren van de zuiverheid van het gas nadat we dit procedé eenige malen herhaald hadden. Direct na de vulling van de resonator werd *L* opnieuw met vloeibare waterstof gevuld, om na of gedurende de meting het neongas aan de resonator te onttrekken en in de gashouder op te bergen.

§ 3. *Experimenteele resultaten.*

a. *Metingen tot aan vloeibare-zuurstoftemperaturen.*

Tot aan deze temperaturen bestaat nog geen noemenswaardige afhankelijkheid van de druk.

TABEL XXXVI.

Voortplantingssnelheid van het geluid in neon bij 0° C tot aan vloeibare zuurstoftemperaturen.

Temp. °K.	Druk atm.	$W_{\text{wgn.}}$ m/sec.	K-H corr	$W$ m/sec.
273.1	0.8626	432.1	$2.910^{-3}$	433.4
170.0	0.9822	341.6	1.7	342.2
90.24	0.9581	249.0	1.1	249.3
74.11	0.8152	225.4	1.0	225.7
62.54	0.9784	206.9	0.9	207.1
62.54	0.5086	206.9	1.2	207.1

De invloed van de resonatorwand op de voortplantingssnelheid is weer berekend met de formule van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ. De invloed der eindopeningen kan worden verwaarloosd.

b. *Metingen in de dampcryostaat.*

Bij temperaturen van vloeibaar neon vertoont de voortplantingssnelheid een afhankelijkheid van de druk.

We reduceerden de waarnemingen bij de verschillende drukken tot dezelfde temperatuur (de temperatuurverschillen, die optraden, bedroegen 0.01 tot 0.02 graad). In fig. 25 hebben we de voortplan-

TABEL XXXVII.

Voortplantingssnelheid van het geluid in neon bij temperaturen van vloeibaar neon.

Temp. °K.	Druk atm.	$W_{\text{wgn.}}$ m/sec.	$W$ m/sec.
27.80	0.9825	134.6 <sub>6</sub>	134.9 <sub>1</sub>
	0.8053	135.3 <sub>3</sub>	135.6 <sub>1</sub>
	0.6024	136.0 <sub>3</sub>	136.3 <sub>5</sub>
	0.4514	136.4 <sub>6</sub>	136.8 <sub>4</sub>
	0.2859	136.8 <sub>8</sub>	137.3 <sub>6</sub>
	0.1376	137.4 <sub>5</sub>	138.1 <sub>3</sub>
26.25	0.6760	131.6 <sub>3</sub>	131.9 <sub>0</sub>
	0.5063	132.3 <sub>3</sub>	132.6 <sub>4</sub>
	0.4113	132.6 <sub>8</sub>	133.0 <sub>3</sub>
	0.2763	133.1 <sub>3</sub>	133.5 <sub>6</sub>

tingssnelheid van het geluid  $W$  als functie van de druk  $p$  uitgezet, waarbij ook het punt  $W$  bij  $p=0$ , berekend met  $(C_p/C_v)_{p=0} = 1.667$ .

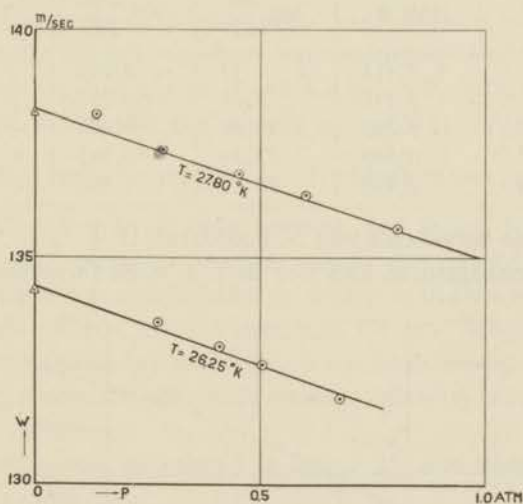


Fig. 25. Voortplantingssnelheid in neon.

We zien een afwijking bij de laagste druk van de isotherm van 27.8° K; we merken echter op, dat het waarnemen der resonantie-maxima bij dergelijke lage drukken reeds moeilijk wordt.

## § 4. Berekeningen.

a. We hebben in onze berekeningen der atoomwarmten uit de voortplantingssnelheden van het geluid gebruik gemaakt van waarden van  $B$  van CATH en KAMERLINGH ONNES. De grootheden  $B$  en  $\frac{dB}{dT}$  werden berekend uit tweede-graads krommen in  $\frac{1}{T}$ , gelegd door drie waarden van  $B$  in het betreffende temperatuurgebied. Zoo berekenen we b.v. voor de metingen bij vloeibare-zuurstoftemperaturen de kromme

$$10^3 \cdot B = + 0.566 - \frac{41.71}{T} - \frac{3206}{T^2}$$

gelegd door de punten:  $t = -170^\circ \text{C}$ ,  $10^3 \cdot B = -0.14$ ;  $t = -190^\circ \text{C}$ ,  $10^3 \cdot B = -0.40$  en  $t = -210^\circ \text{C}$ ,  $10^3 \cdot B = -0.90$ . We vinden dan voor de verschillende grootheden:

TABEL XXXVIII.  
Tweede viriaalcoëfficiënt van neon.

Temp. °K.	$10^3 \cdot B$	$10^6 \cdot \frac{dB}{dT}$	$10^6 \cdot \frac{d^2B}{dT^2}$	$10^3 \cdot S$
273.1	+ 0.413	+ 1.42	+ 0.023	
170.0	+ 0.241	3.08	- 0.052	+ 0.468
90.24	- 0.290	13.84	- 0.403	+ 0.107
74.11	- 0.580	23.34	- 0.842	- 0.045
62.54	- 0.920	36.87	- 1.598	- 0.215

Zie voor de beteekenis van  $S$ , hoofdstuk II, § 3.

Bij deze temperaturen kan men de  $C$ 's, in de formules (4) en (5)

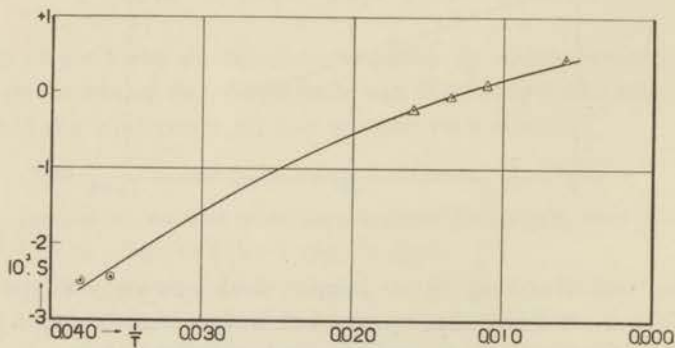


Fig. 26.  $S$ -functie van neon.

van hoofdstuk II, nog verwaarloozen. Bovengenoemde waarden van  $S$  zijn in figuur 26 als functie van  $\frac{1}{T}$  uitgezet ( $\Delta$ ).

We vinden nu voor de atoomwarmten van neon de volgende uitkomsten:

TABEL XXXIX.  
Atoomwarmten van neon.

Temp °K.	Druk atm.	$C_p$ cal/mol	$C_v$ cal/mol	$C_p/C_v$	$(C_p/C_v)_{p=0}$
237.1	0.8797	4.96	2.98	1.668	1.666
170.0	0.9822	4.96	2.97	1.670	1.669
90.24	0.9581	4.97	2.97	1.674	1.670
74.11	0.8152	4.99	2.98	1.673	1.668
62.54	0.9784	5.01	2.99	1.677	1.667

We zien de goede overeenstemming van  $(C_p/C_v)_{p=0}$  met de theoretische waarde 1.667.

Ter berekening van de temperatuurafhankelijkheid van de tweede viriaalcoëfficiënt in het vloeibare-zuurstofgebied hadden we oorspronkelijk vier waarden van  $B$  van CATH en KAMERLINGH ONNES gecombineerd, waaronder een waarde bij  $-220^\circ\text{C}$ . We berekenden zoo een derde-graads kromme in  $\frac{1}{T}$ . Nu bleek echter de waarde van  $S$  bij  $62.5^\circ\text{K}$ , volgende uit deze kromme, een factor  $3.5 \times$  groter te zijn, dan die volgende uit onze meting in verband met de berekende voortplantingssnelheid bij de druk  $p=0$ . Daarom veronderstellen we dat CATH en KAMERLINGH ONNES' laagste punt bij  $-220^\circ\text{C}$  niet voldoende nauwkeurig is om dit punt voor de bepaling van de integratieconstanten, in de berekeningen bij lagere temperaturen, te gebruiken.

b. De isothermen, geteekend in figuur 25, zijn rechten, voorgesteld door de vorm:

$$W = W_0(1 + sp)$$

waarvan de coëfficiënten door middel van de methode der kleinste quadraten uit de waarnemingen werden berekend nadat de berekende voortplantingssnelheid bij  $p=0$  hieraan was toegevoegd.

We verwaarloosden het punt bij de laagste druk in de isotherm van  $27.8^{\circ}\text{K}$ .

De grootte  $S$  is direct uit  $s$  bekend door de betrekking

$$S = RT \cdot s.$$

Het resultaat dezer berekeningen vindt men in tabel XL.

TABEL XL.  
Voortplantingssnelheid van het geluid in neon;  
afhankelijkheid van de druk.

Temp. $^{\circ}\text{K}$ .	$W_{p=0}$ (ber.) m/sec.	$W_0$ m/sec.	$s \cdot 10^2$ atm. $^{-1}$	$S \cdot 10^3$
27.80	138.17	138.27	- 2.40	- 2.44
26.25	134.27	134.39	- 2.60	- 2.50

Deze beide waarden van  $S$  zijn eveneens in fig. 26 geteekend ( $\odot$ ).

Om nu de afhankelijkheid van de temperatuur van de tweede viriaalcoëfficiënt tot aan temperaturen van vloeibaar neon te berekenen, hebben we de  $S$ -functie geïntegreerd, gebruikmakend van de volgende data :

$$\begin{aligned} T = 74.11 \text{ } ^{\circ}\text{K} & \quad 10^3 \cdot B = -0.580 \\ T = 62.54 \text{ } ^{\circ}\text{K} & \quad 10^3 \cdot B = -0.920 \\ T = 62.54 \text{ } ^{\circ}\text{K} & \quad 10^3 \cdot S = -0.215 \text{ en} \\ T = 27.0 \text{ } ^{\circ}\text{K} & \quad 10^3 \cdot S = -2.47. \end{aligned}$$

De laatstgenoemde waarde van  $S$  is een gemiddelde van beide uitkomsten in tabel XL bij de twee temperaturen, waarvan de reciproquen gemiddeld zijn. We vinden :

$$10^3 \cdot B = + 0.596 - 4.711 \cdot \frac{10}{T} - 28.95 \cdot \frac{10^2}{T^2} - 5.515 \cdot \frac{10^3}{T^3}.$$

Uit deze formule volgen de onderstaande waarden van  $S$  en  $B$ , geteekend in de figuren 26, resp. 27.

We zien in fig. 27 de afwijking van het laagste punt van CATH en KAMERLINGH ONNES.



TABEL XLI

Tweede viriaalcoëfficiënt van neon.

Temp. °K.	$10^3 \cdot S$	$10^3 \cdot B$
30	- 1.97	- 4.40
40	- 1.01	- 2.48
50	- 0.54	- 1.55
60	- 0.26	- 1.02
70	- 0.09	- 0.68
80	+ 0.02	- 0.46

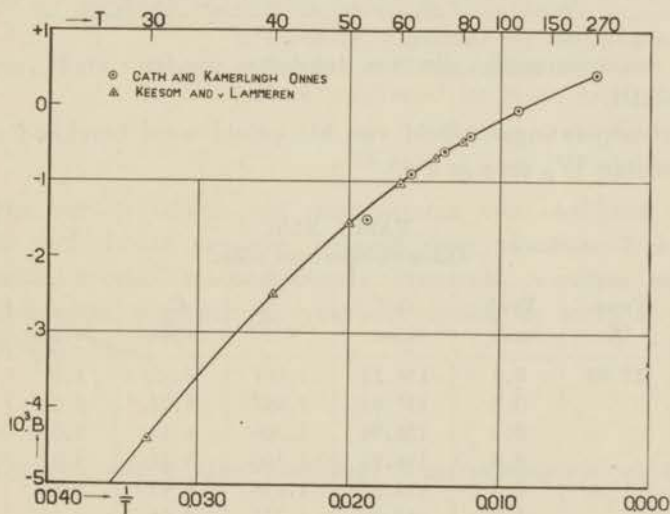


Fig. 27. Tweede viriaalcoëfficiënt van neon.

### § 5. Berekening der soortelijke warmten bij 27.80 en 26.25° K.

De berekening geschiedde met behulp van de formules (4) en (5) uit hoofdstuk II. De  $C$ 's blijken nu niet verwaarloosbaar, zoodat we, daar geen isothermen gemeten zijn in dit temperatuurgebied, onze toevlucht genomen hebben tot de „gemiddelde gereduceerde empirische toestandsvergelijking VII 1” van KAMERLINGH ONNES<sup>1)</sup>.

De uitkomsten, waartoe deze leidt, zullen niet geheel betrouwbaar

<sup>1)</sup> Zie H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM, Comm. Leiden, Suppl. N<sup>o</sup>. 23, 117, 1908.

zijn, daar reeds de tweede viriaalcoëfficiënt, die uit deze toestandsvergelijking volgt, van onze waarden afwijkt; doch de fouten zullen nauwelijks invloed op onze resultaten, wat betreft de atoomwarmten, hebben. We berekenden de volgende grootheden:

TABEL XLII.  
Tweede viriaalcoëfficiënt van neon.

Temp. °K.	$10^3 \cdot B$	$10^3 \cdot \frac{dB}{dT}$	$10^6 \cdot C$	$10^6 \cdot \frac{dC}{dT}$
27.80	- 5.09	0.358	+ 9.86	} - 1.74
26.25	- 5.71	0.423	+ 12.56	

De atoomwarmten, die we tenslotte vonden, vindt men in tabel XLIII.

De voortplantingssnelheid van het geluid werd berekend uit de coëfficiënten  $W_0$  en  $s$  in § 4b.

TABEL XLIII.  
Atoomwarmten van neon.

Temp. °K.	Druk atm.	$W$ m/sec.	$C_p/C_v$	$C_p$ cal/mol	$C_v$ cal/mol
27.80	0.0	138.27	1.669	4.95	2.97
	0.2	137.61	1.687	5.07	3.01
	0.4	136.94	1.706	5.19	3.04
	0.6	136.28	1.726	5.31	3.07
	0.8	135.62	1.748	5.43	3.11
	1.0	134.95	1.771	5.55	3.14
26.25	0.0	134.39	1.669	4.95	2.97
	0.2	133.69	1.692	5.08	3.00
	0.4	132.99	1.717	5.22	3.04
	0.6	132.29	1.744	5.36	3.07



## STELLINGEN

### I.

Het is gewenscht in de vliegtechnische modelproeven de REYNOLDSsche getallen, die in de werkelijkheid optreden, zoo goed mogelijk te benaderen met het oog op het schaal-effect. Daartoe biedt de sleeptank voordeelen boven de luchtunnel.

L. PRANDTL, Ergebnisse der Aërodynamischen Versuchsanstalt zu Göttingen, I, p. 54.

J. F. ALLAN, Trans. Inst. Naval Arch., 76, 1934.

### II.

Het verwezenlijken van temperaturen van vloeibaar aethyleen door middel van pentaan, gekoeld door vloeibare lucht in een daartoe speciaal geconstrueerde cryostaat, verdient voor zéér nauwkeurige metingen de voorkeur boven de methode van het aethyleen-bad.

### III.

De uitdrukking „gasontaarding” is terminologisch onjuist

### IV.

Het verloop van de voortplantingssnelheid van het geluid met de druk in helium bij  $T = 3.873$  °K, gemeten door KEESOM en V. ITTERBEEK, kan in overeenstemming gebracht worden met de resultaten van KEESOM en KRAAK betreffende de compressibiliteit.

Deze laatsten toonen aan dat de rechte van NIJHOFF  $\left(B = f\left(\frac{1}{T}\right)\right)$  in dit temperatuurgebied niet aan de werkelijkheid beantwoordt.

W. H. KEESOM en A. V. ITTERBEEK, Comm. Leiden No. 213b.

W. H. KEESOM en H. H. KRAAK, Comm. Leiden No. 234e.

## V.

De bewegingsvergelijking van de balans in het automatische registratiesysteem van JURRIAANSE en VAN LAMMEREN kan geschreven worden als een lineaire, homogene differentiaalvergelijking van de derde orde met constante coëfficiënten, indien slechts één compensatiespoel door de registreerende stroom doorlopen wordt.

Is de balans ongedempt dan zal de periode, waarmede zij in slingering geraakt, niet gelijk zijn aan haar eigenperiode.

T. JURRIAANSE en J. A. v. LAMMEREN, Zs. f. Techn. Phys., 16, 18, 1935.

## VI.

COMPTON en WEBSTER hebben, in hun experimenten omtrent de adiabatische compressie van staal, geen rekening gehouden met de zelfinductie van de galvanometerspoel bij extrapolatie van de galvanometeruitslag naar  $t=0$ .

K. T. COMPTON en D. B. WEBSTER, Phys. Rev. 5, 159, 1915.

## VII.

De behandeling, die EHRENFEST geeft van het principe van LE CHATELIER-BRAUN, is in wiskundig opzicht niet minder volledig dan de formulering van PLANCK.

M. PLANCK, Ann. d. Phys., 19, 759, 1934.

P. EHRENFEST, Zs. f. Phys. Ch., 77, 227, 1911.

## VIII.

In verband met het onderzoek naar de onderlinge afhankelijkheid van de meetkundige axioma's of gedeelten daarvan, zoowel als naar de axiomatische inhoud van eenvoudige meetkundige stellingen, is het gewenscht de splitsing van de axioma's, zooals DAVID HILBERT haar doorvoert, verder voort te zetten.

D. HILBERT, Grundlagen der Geometrie.

## IX.

Teneinde verwarringen te voorkomen verdient het aanbeveling naast het begrip „magnetomotorische kracht van een magneet” ook het begrip „poolspanning” in te voeren.

Zie R. V. PICOU, *Les Aimants*, p. 41.

## X.

Bij de omrekening van metingen met kunstmatige en natuurlijke oogpupil dient men rekening te houden met het verschijnsel door STILES en CRAWFORD gevonden.

W. S. STILES en B. W. CRAWFORD, *Proc. Roy. Soc.*, (B) 112, 1933.

## XI.

Het is voorbarig te spreken van de „ontdekking” van het neutrino.

Zie P. JORDAN, *Zs. f. Phys.*, 93, 464, 1935.

## XII.

Het is belangwekkend de magnetische susceptibiliteiten der intermetallische verbindingen  $Bi_2K$ ,  $Au_2Pb$ ,  $W_2Zr$  te meten en  $Cu_2Mg$  te hermeten.

Zie W. G. DAVIES en E. S. KEEPING, *Phil. Mag.*, 7, 145, 1929.



