Zeitschrift:	Helvetica Physica Acta
Band:	11 (1938)
Heft:	V
Artikel:	Die Schallgeschwindigkeit in flüssigem Sauerstoff als Funktion der Siedetemperatur bei Frequenzen von 7,5 und 1,5x10^6Hz
Autor:	Liepmann, H.W.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-110858

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. <u>Siehe Rechtliche Hinweise.</u>

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. <u>Voir Informations légales.</u>

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. <u>See Legal notice.</u>

**Download PDF:** 14.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

# Die Schallgeschwindigkeit in flüssigem Sauerstoff als Funktion der Siedetemperatur bei Frequenzen von 7,5 und 1,5×10<sup>6</sup> Hz

von H. W. Liepmann.

(17. V. 38.)

## § 1. Einleitung.

Um die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Welle zu messen, hat man Apparate und Messtrecken zu verwenden, deren Lineardimensionen gross sind verglichen mit der Wellenlänge. Durch diese Forderung war die Anwendung der Schallgeschwindigkeitsmessung zur Bestimmung der Kompressibilitäten und spezifischen Wärmen früher auf Medien beschränkt, von denen grössere Substanzmengen zur Verfügung standen. Die Entwicklung hochfrequenter Schallsender (Magnetostriktion<sup>1</sup>), Piezoeffekt<sup>2</sup>)) und entsprechender Nachweismethoden (akustisches Interferometer<sup>3</sup>), Lichtbeugung an Ultraschallwellen<sup>4</sup>)) ermöglichte es, sich von dieser Beschränkung weitgehend freizumachen. Das ist der Grund, dass Schallgeschwindigkeiten in flüssigen Gasen erst in den letzten Jahren gemessen werden konnten.

Nach der ersten Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in flüssigem Sauerstoff von Bär<sup>5</sup>) mit Hilfe des Lichtbeugungseffektes bei  $7,5 \times 10^6$  Hz und den Messungen von PITT und JACKson<sup>6</sup>) in flüssigem Sauerstoff und Wasserstoff, mit Hilfe des akustischen Interferometers bei  $0,4 \times 10^6$  Hz, die alle nur bei einer Temperatur ausgeführt worden waren, stellte sich die Aufgabe eine Anordnung zu entwickeln, die es gestattet unter Verwendung des Lichtbeugungseffektes die Schallgeschwindigkeit in flüssigen Gasen als Funktion der Temperatur zu messen.

Die bisherigen Messungen wurden in Sauerstoff ausgeführt, doch ist die Apparatur mit unwesentlichen Änderungen wohl auch für andere verflüssigte Gase verwendbar.

## § 2. Prinzipielle Anordnung.

Die zu den ersten Messungen benutzte Apparatur wies, worauf schon in der ersten Mitteilung<sup>7</sup>) hingewiesen wurde, noch grosse, zum Teil unkontrollierbare Fehlerquellen auf, die eine Absolutmessung der Schallgeschwindigkeit ausschlossen und die Relativmessungen nur auf einige Prozent genau ausführen liessen. Der prinzipielle Unterschied der zu den neuen Messungen verwandten Apparatur gegenüber der früheren Anordnung besteht in der Anwendung einer optischen Autokollimation. (Fig. 1.)

Der waagerechte Spalt S wird durch die Quecksilberlampe QLmittels des Kondensors K beleuchtet. Die vom Spalt ausgehenden Lichtstrahlen werden von der Linse L parallel gemacht und von dem total reflektierenden Prisma P senkrecht nach unten in das mit flüssigem  $O_2$  gefüllte Dewargefäss D geworfen. Senkrecht zum Strahlengang geht in D von dem Piezoquarz PQ eine ebene Schallwelle aus.



Schematische Versuchsanordnung.

Während bei der früheren Anordnung ein Dewargefäss mit durchsichtigem, planparallelem Boden verwandt wurde, durch den das Lichtbündel nach dem Durchgang durch die Schallwelle austrat, wird bei dieser Anordnung das Licht durch den ebenen Spiegel Sp in sich selbst zurückreflektiert, durchläuft also wieder Schallwelle, Prisma und Linse und wird dann mit Hilfe des halbdurchlässigen Spiegels G um 90° abgelenkt. In der Brennebene Fvon L entsteht dann das System von Beugungsspektren, das photographiert und ausgemessen wird\*).

Durch diese Autokollimationsmethode wird also ein Durchgang des Lichtes durch den Boden des Dewargefässes vermieden. Das erwies sich als wichtig, da die auch bei speziell angefertigten Dewargefässen stets noch vorhandene leichte Krümmung des Bodens zu systematischen Fehlern Anlass gab, umsomehr, als

<sup>\*)</sup> Eine sehr ähnliche Anordnung wurde inzwischen unabhängig von SCHAAFS [Phys. Z. S. 165, 658 (1937)] beschrieben und zur Messung der Schallgeschwindigkeit in Schmelzen verwandt.

mit der Anderung der Temperatur ein Gang des Brechungsexponenten des flüssigen Sauerstoffes erfolgt. Ein weiterer Vorteil der neuen Methode ist es, dass man keine kostspieligen und empfindlichen Spezial-Dewargefässe benötigt.

Die Beugungswinkel bei der Beugung der Lichtwelle an dem Schallgitter hängen natürlich nur von dem Verhältnis Lichtwellenlänge: Schallwellenlänge ab und werden durch den zweimaligen Durchgang des Lichtes durch den Schallstrahl nicht beeinflusst. Lediglich die Intensität der einzelnen Ordnungen kann durch das Auftreten von dunklen Streifen in den Spektren geändert werden (Cermak-Schoenecksche Streifen)<sup>8</sup>).

Eine weitere Fehlerquelle der ersten Apparatur, die Ungenauigkeit in der Temperaturbestimmung, wurde durch Verwendung eines Dampfdruckthermometers ausgeschaltet.

#### § 3. Technische Einzelheiten des Aufbaus.

# A. Abkühlung des flüssigen Sauerstoffes und Messung der Temperatur.

Das Dewargefäss D (Fig. 2) ist oben mit der Messingkappe Kmit Hilfe des Gummischlauchs GS und des Gummiringes GRvakuumdicht geschlossen. Die Kappe K trägt zwei Rohrzuführungen A und B. Das Rohr A wird mit der Pumpanlage, bestehend aus zwei parallel arbeitenden Gaedeschen-Öl-Kapselpumpen verbunden. Um möglichst kleinen Strömungswiderstand und damit eine grosse Pumpgeschwindigkeit zu erreichen, mussten die Zuführungen zu den Pumpen weit gewählt werden. Um bei den weiten Rohren und den beim Abpumpen des flüssigen Sauerstoffes auftretenden starken Temperaturunterschieden genügende Haltbarkeit zu erzielen, wurden alle Zuführungen aus Sibor-Glas geblasen. (Metallzuleitungen kamen wegen der zu grossen Wärmeleitung nicht in Frage.) Nur zum Anschluss an die Kappe und die Pumpen wurden kurze Stücke weiten Vakuumschlauches verwendet.

Den schematischen Aufbau der Pumpanlage und des Thermometers (s. unten) zeigt Fig. 3. Die Falle Fa, die bei der Messung in ein mit flüssigem Sauerstoff gefülltes Dewargefäss taucht, dient zum Ausfrieren von Öl- und Wasserdampf aus den Pumpen. Durch den Hahn  $H_3$  kann die Zuführung zu den Pumpen geschlossen und durch die Hähne  $H_1$  und  $H_2$  gasförmiger Sauerstoff über das mit Phosphorpentoxyd gefüllte Trockenrohr T in das Messgefäss D eingelassen werden.



Fig. 2. Dewargefäss.



Fig. 3. Kältetechnischer Teil (schematisch).

Das Rohr B der Kappe ist mit einem Torricelli-Manometer TM verbunden, das gleichzeitig als Überdruckventil dient.

Durch Abpumpen kann der flüssige Sauerstoff in der üblichen Weise abgekühlt werden. Die tiefste so erreichbare Temperatur hängt natürlich von der Pumpgeschwindigkeit und der Güte der Wärmeisolation im Dewar-Gefäss ab. Bei der verwendeten Anordnung konnte eine Temperatur von etwa  $-210^{\circ}$  C erreicht werden (Siedepunkt des O<sub>2</sub> bei ca.  $-183^{\circ}$ , Schmelzpunkt bei ca.  $-218^{\circ}$  C bei Atmosphärendruck).

In dem Temperaturintervall von -183 bis etwa  $-210^{\circ}$  C eignet sich zur Temperaturmessung wohl am besten das Sauerstoff-Dampfdruckthermometer<sup>9</sup>). Als Dampfdruckthermometer bezeichnet man bekanntlich eine Vorrichtung, die den Sättigungsdruck einer Flüssigkeit zur Temperaturbestimmung benutzt. Aus dieser Definition folgen sofort zwei Eigenschaften eines solchen Thermometers:

1. Zeigt es im statischen Gleichgewicht immer die Temperatur der kältesten Stelle des Dampfraumes an.

2. Ist es am empfindlichsten am steilsten Punkt der Dampfdruckkurve der Füllflüssigkeit; d. h. wenn man nicht Überdrucke anwenden will, in der Umgebung des normalen Siedepunktes.

Als Füll-Flüssigkeit wurde, wie erwähnt, Sauerstoff verwendet.

Das Thermometer (Fig. 3) besteht aus dem unten geschlossenen Glasrohr G (DT in Fig. 2), das mit dem Manometer M durch die Glasfeder GF verbunden ist. Die Feder dient zur Vermeidung zu starker elastischer Spannungen. Das Manometer M besteht aus einem U-Rohr, dessen einer Schenkel als Barometerrohr ausgebildet ist. Mit Hilfe des Quecksilbervorratsgefässes QV wird die Hg-Säule im Barometerrohr immer so hoch gehalten, dass der Meniskus die Glasspitze Sp berührt. Der in G herrschende Druck lässt sich dann einfach an einer Skala, deren Nullpunkt mit Sp zusammenfällt, ablesen. Etwaige im Barometerrohr aufsteigende Gasspuren können mit Hilfe der Luftfalle F aus dem Torricellischen Raum entfernt werden.

Bei der Füllung des Thermometers war auf grosse Reinheit des Sauerstoffes zu achten, da der Dampfdruck stark von Verunreinigungen, in diesem Fall vor allem von Stickstoff, abhängt. Zur Füllung wurde das Thermometer mit einer Vakuumapparatur verbunden. Nach mehrmaligem Füllen mit Bombensauerstoff wurde das möglichst gut evakuierte Thermometer mit reinem, durch Erhitzen von Kaliumpermanganat gewonnenem Sauerstoff gefüllt. Dieser Sauerstoff, der nur noch Spuren anderer

25

Gase enthält, wurde bei der Füllung zuerst in einer, in flüssige Luft tauchenden, Falle verflüssigt. Zur Füllung wurde dann nur der mittlere Teil des Destillates verwendet, während die erste und letzte Fraktion abgepumpt wurden.

Die Genauigkeit eines solchen Thermometers ist sehr gross, weil bis etwa  $-206^{\circ}$  C die Druckänderung pro zehntel Grad noch etwa 1 mm Hg beträgt. Es ist also möglich, mit einer rohen Ablesung noch Genauigkeiten von zehntel Grad zu erreichen, was wiederum eine sehr schnelle Ablesung erlaubt.

## B. Optische Anordnung.

Die grössten Schwierigkeiten bereitete die Optik. Nachdem ein Durchgang durch den Boden oder eine Wand des Dewargefässes vermieden war, blieb als optisch empfindliche Stelle noch der Eintritt des Lichtbündels in den flüssigen O<sub>2</sub>. Zuerst war zu vermeiden, dass an der unruhigen und immer etwas verunreinigten Oberfläche des O2 Reflexionen auftreten. Das wurde bei der ersten Anordnung<sup>7</sup>) dadurch umgangen, dass das Licht durch ein Quarzrohr mit angeschmolzenem Quarzfenster eintrat. In der Folge erwies es sich aber, dass für genauere Messungen das aufgeschmolzene Quarzfenster nicht genügend plan war. Es zeigten sich kleine systematische Veränderungen in der Lage der Brennebene F, bedingt durch den Gang des Brechungsexponenten des O2 mit der Temperatur. Dadurch war auch der Anschluss der Messungen an eine Eich-Flüssigkeit mit anderem Brechungsindex unmöglich gemacht. Versuche, ein planes Quarzfenster an ein Quarz- oder Hartglasrohr aufzukitten, um die beim Anschmelzen auftretenden Spannungen zu vermeiden, ergaben unbefriedigende Resultate. Bei elastischen Kitten, wie z. B. Gummilösung, war die Haltbarkeit und Dichtigkeit gering, während sich mit Talkum-Wasserglas zwar dichte und ausgezeichnet haltbare Kittungen ergaben, wobei aber bei der Abkühlung die Quarzplatte unkontrollierbar deformiert wurde.

Schliesslich wurde folgende Anordnung verwendet (s. Fig. 2): Ein Zylinder Z aus amorphem Quarz von ca. 2 cm  $\emptyset$  und 3 cm Länge ist an den Stirnflächen eben geschliffen und poliert. Dieser Zylinder, der nichts anderes als eine *dicke* planparallele Platte darstellt, wird an das untere Ende des etwas weiteren Quarzrohrs Qderart angeschmolzen, dass die Verbindungsstelle etwa in der Mitte von Z liegt. Dadurch wird vermieden, dass beim Anschmelzen dieses "Fensters" die Güte der Oberfläche leidet. Das obere Ende des Quarzrohres Q ist eben geschliffen. Auf den Schliff ist das totalreflektierende Prisma P mit Pizein aufgekittet. Durch eine Bohrung in der Kappe K wird Q in das Dewargefäss D eingeführt und mit Pizein vakuumdicht verkittet. Da die Kappe sich nicht sehr stark abkühlt, waren hier Pizeinkittungen möglich.

Zur Vermeidung jeglicher Kondensation in Q wurde das ganze Rohr durch einen seitlichen Ansatz evakuiert und abgeschmolzen.

Als Autokollimationsspiegel Sp (s. Fig. 2) wurden zweierlei Spiegel verwendet:

1. Eine etwa 2 mm dicke planparallele amorphe Quarzplatte mit Oberflächenversilberung.

2. Ein Quecksilberspiegel, hergestellt aus einem kleinen Eisentopf von ca. 2 cm  $\emptyset$ , der etwas Hg enthält, und einer leicht daraufgedrückten amorphen Quarzplatte. Bei der Abkühlung friert das Quecksilber am Quarz fest und gibt einen guten planen Spiegel.

Die Halterung des Spiegels ist so ausgeführt, dass kleine Drehungen um zwei Achsen möglich sind. Durch den federnden Ring Rg wird die Spiegelhalterung zusammen mit dem Piezoquarz PQ (s. unten) am Quarzrohr befestigt.

Bei der Ausbildung der optischen Anordnung musste eine möglichst kurze Belichtungsdauer bei der photographischen Aufnahme der Spektren angestrebt werden, da bei längerer Belichtung die Schärfe der Aufnahmen durch Schlieren- und Bläschenbildung im flüssigen O<sub>2</sub> leidet. Zu diesem Zweck wurde möglichst hochempfindliches Plattenmaterial verwendet (Hauff Ultra-Rapid) und im allgemeinen von der Verwendung eines Filters abgesehen. Nur zur Identifikation der einzelnen in den Spektren auftretenden Hg-Linien wurden Kontrollaufnahmen mit der durch ein Zeissches C-Filter ausgesiebten Linie 4358 Å.E. gemacht. Da bei den benutzten nicht-orthochromatischen Platten überhaupt nur die Linien 4047 und 4358 Å.E. intensiv auftraten, war ein Irrtum ausgeschlossen. Die Linse L muss gut chromatisch korrigiert sein; ein Projektionsobjektiv von LEITZ mit einer Brennweite von 40 cm genügte allen Anforderungen.

Unter Verwendung einer Gleichstrom-Hg-Lampe (100 V, 3 Amp.) in Längsdurchsicht betrug die Belichtungsdauer immer noch 15 Sekunden, da durch den halbdurchlässigen Spiegel, Mehrfachreflexionen usw. viel Licht verloren ging.

Die Platten wurden unter dem Komparator ausgemessen, und zwar jeweils der Abstand der beiden Spektren erster Ordnung, der bei den Schallfrequenzen 7,5 bzw.  $1,5 \times 10^6$  Hz etwa 3 mm bzw. 0,6 mm betrug (Genauigkeit etwa  $\pm$  0,005 mm).

Ein Arbeiten in höherer Ordnung als der ersten, d. h. mit grösserer Schallintensität, erwies sich wegen der vermehrten Schlierenbildung als unpraktisch.

## C. Halterung des Piezoquarzes. Sender.

Zur Erzeugung des Ultraschalls dienten zwei in der Grundschwingung erregte Quarzscheiben von  $20 \text{ mm } \emptyset$  und einer, den Frequenzen 7500 bzw. 1537 kHz entsprechenden Dicke von ca. 0,4 bzw. 2 mm.



Halterung des Piezoquarzes.

Die Halterung der Piezoscheiben wurde wegen der tiefen Temperaturen, denen sie ausgesetzt ist, gänzlich kittfrei ausgeführt. Der Piezoquarz PQ (Fig. 4) ist auf der einen Seite versilbert. Die Presspanplatte P, auf die als Elektrode die dünne Kupferfolie K genietet ist, drückt den Quarz mit der versilberten Fläche federnd gegen die mit einem kreisförmigen Ausschnitt versehene Messingplatte M. Die vier Schrauben S erlauben eine Regulierung des Druckes und ein rasches Auswechseln des Quarzes beim Übergang zu einer anderen Schallfrequenz. Der Glimmerring G hält den Quarz in der Mitte. Die Spannung wird durch zwei, zur Vermeidung zu grosser Wärmeleitung dünn gehaltene, Hochfrequenzlitzen zugeführt.

Die Wechselspannung wurde mit einem kristallgesteuerten Gegentaktsender erzeugt (Fig. 5). Die verwendeten Röhren sind: zwei Philips TC 04/10 in der Gegentakt- und eine Philips 410 in der Steuerstufe.

Der Steuerquarz  $Q_1$  (von STEEG und REUTER, Homburg) hält die Senderfrequenz auf dem angegebenen Wert von 7500 bzw. 1537 kHz. Bei einer Anodenspannung von nur 200 Volt reicht die Energie eines solchen Senders für derartige Versuche bei weitem aus.





## § 4. Justierung der Apparatur. Messung.

Zur Messung wurde die Apparatur folgendermassen gebrauchsfertig gemacht:

1. Durch Drehen des Spiegels Sp (Fig. 2) wird genaue Autokollimation erreicht.

2. Das Dewargefäss wird eingesetzt und getrocknet (Auspumpen und Füllen mit trockenem, gasförmigem Sauerstoff).

3. Das Dewargefäss wird mit flüssigem O<sub>2</sub> gefüllt.

Die Füllung erfolgt derart, dass an das Rohr R (s. Fig. 2) eine U-förmige Dewarleitung angeschlossen wird, die in ein mit flüssigem  $O_2$  gefülltes Vakuummantel-Gefäss taucht. Wird mit Hilfe der Pumpen der Druck in D erniedrigt, so strömt der flüssige Sauerstoff ein; durch Regulierung der Pumpgeschwindigkeit kann eine langsame Füllung unter Vermeidung jeglicher Wasserdampfkondensation in der Messapparatur durchgeführt werden. Etwaige feste Verunreinigungen im  $O_2$ , wie Eiskristalle und  $CO_2$ , werden im Füllgefäss durch Uranylnitrat<sup>\*</sup>) zurückgehalten. Diese Vorsichtsmassregeln bei der Füllung sind nötig, da sich jede Verunreinigung im Sauerstoff störend bemerkbar macht. Nach Beendigung der Füllung wird das Rohr R mit einer Gummikappe geschlossen und die Apparatur ist messbereit. Die eigentliche Messung beginnt mit einer Kontrollaufnahme mit eingesetztem Filter (vgl. § 3, B). Dann wird durch Erniedrigung des Druckes der Sauerstoff sukzessive abgekühlt. Die Temperatur wird jeweils vor und nach jeder Aufnahme abgelesen. Um eine merkliche Erwärmung des O<sub>2</sub> zu vermeiden, wird der Schall nur für die zur photographischen Aufnahme erforderliche Zeit eingeschaltet. Anfangs- und Endtemperatur lagen nie um mehr als 0,1° C auseinander<sup>\*\*</sup>).

Die Messungen wurden nur in einer Richtung und zwar beim Abkühlen des flüssigen  $O_2$  durchgeführt. Während sich nämlich beim Abkühlen wegen der mit sinkender Temperatur stetig wachsenden Dichte die Flüssigkeit gut mischt, ergab sich, wenn der Sauerstoff erwärmt wurde, eine Schichtung, welche starke Schlierenbildung im Schallfeld und grosse Schwankungen am Thermometer verursachte.

Die Schallgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur wurde am genauesten bei einer Frequenz von 7500 kHz gemessen. Die Wahl einer Frequenz dieser Grössenordnung ergibt sich aus dem Umstand, dass in dem Frequenzbereich zwischen etwa 6000 und 10000 kHz einerseits die Schallabsorption in Flüssigkeiten noch nicht zu gross ist, andererseits die Beugungswinkel bei der Lichtbeugung schon gross genug sind, um genaue Messungen zu erlauben.

## § 5. Ergebnisse.

Die Bestimmung der Schallwellenlänge, also der Gitterkonstanten des Schallgitters, erfolgt nach der, auch beim Schallgitter gültigen, Strichgitterformel:

$\Lambda \mathrm{si}$	$\mathrm{n} \ \mathrm{a}_n = n \ \lambda$	(1)
$arLambda =  ext{Schallwellenläng}$	ge $\alpha_n = \text{Beugungswinkel}$	
$\lambda = \text{Lichtwellenläng}$	n = 0rdnungszahl	

<sup>\*)</sup> Uranylnitratkristalle laden sich bei der Abkühlung elektrisch auf und halten feste Teilchen im flüssigen Sauerstoff fest. Vgl. z. B. CLUSIUS, Zeitschr. f. Phys. 35, 929 (1934) bzw. J. DEWAR, Collected Papers Cambridge 1927.

<sup>\*\*)</sup> Mit Ausnahme der Messung bei  $-209,9^{\circ}$  C, einer Temperatur, die hart an der Grenze der Leistungsfähigkeit der Apparatur liegt und bei der auch eine Ablesung des Dampfdruckthermometers auf  $0,1^{\circ}$  C genau schwieriger ist.

#### Schallgeschwindigkeit in flüssigem Sauerstoff.

Ersetzt man wie üblich den sin des Beugungswinkels durch das Verhältnis  $d_n:f$ , wobei  $d_n$  der halbe Abstand der Beugungsspektren *n*-ter Ordnung und *f* die Brennweite der abbildenden Linse ist, so erhält man nach Multiplikation mit der Schallfrequenz *N* für die Schallgeschwindigkeit den Ausdruck:

$$V = \frac{n f N \lambda}{d_n} \,. \tag{2}$$

Von den in diese Formel eingehenden Grössen ist  $d_n$ , der Abstand der Beugungsspektren, die bei den Versuchen eigentlich zu messende Grösse. Man ist also bestrebt, die Messfehler bei der Bestimmung der drei übrigen Faktoren  $\lambda$ , N, f klein, verglichen mit dem Fehler in der Messung von  $d_n$ , zu halten. Bei der Schallfrequenz N und der Lichtwellenlänge  $\lambda$  ist das leicht möglich. Dagegen ist die Bestimmung der Brennweite f, auf wenige Promille genau, nicht leicht. Dazu kommt noch, dass ein kleiner Fehler in der Einstellung der Linse L (s. Fig. 1) sich infolge der Autokollimation verdoppelt.

Aus diesen Gründen empfiehlt es sich, die Schallgeschwindigkeit in flüssigem Sauerstoff *nicht* aus der Formel (2) *absolut* zu bestimmen, sondern die Messungen an eine andere gut vermessene Eichflüssigkeit anzuschliessen und so unter Elimination von  $\lambda$ , N, feinen *Relativwert* zu erhalten.

Als Vergleichsflüssigkeit eignet sich am besten Tetrachlorkohlenstoff, in dem die Schallgeschwindigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit sehr genau bekannt sind. Wie aus einem Vergleich der besten interferometrischen Messungen von FREYER, HUBBARD und ANDREWS<sup>10</sup>) mit dem optischen gemessenen Wert von HIEDE-MANN und BACHEM<sup>11</sup>) hervorgeht, ist die Schallgeschwindigkeit in CCl<sub>4</sub> im Bereich von 300 bis 8000 kHz ausserdem (innerhalb der Fehlergrenzen dieser Messungen von etwa 1°/<sub>00</sub>) unabhängig von der Frequenz. Andere Messungen der Schallgeschwindigkeit in Tetrachlorkohlenstoff, die von den erwähnten Werten etwas abweichen, dürften nicht dieselbe Genauigkeit erreichen\*).

Der Anschluss an die  $CCl_4$ -Werte erfolgte so, dass ohne irgend eine Änderung der Apparatur Tetrachlorkohlenstoff in das Messgefäss gefüllt wurde. Mit einem Wert von 928 m/sec für die Schallgeschwindigkeit in Tetrachlorkohlenstoff von 22° C erhält man

<sup>\*)</sup> SCHAAFS (a. a. O.) erhielt einen um ca.  $8^{0}/_{00}$  grösseren Wert als die angegebenen Autoren. Kleinere Abweichungen (ca.  $3^{0}/_{00}$ ) erhielt auch PAARTHASA-RATHY, Proc. Ind. Acad. A. 4, 17 (1936).

aus diesen Vergleichsmessungen für die Schallgeschwindigkeit in flüssigem Sauerstoff den Wert:

V=911  $\pm$  ca. 4 m/sec bei  $-183,6^{\rm o}\,{\rm C}$  und 7500 kHz

Berechnet man zum Vergleich den Wert der Schallgeschwindigkeit nach Formel (2) *absolut*, so erhält man bei einer Bestimmung der Brennweite nach der üblichen Methode (Messung mit Hilfe eines auf unendlich eingestellten Fernrohrs) V = 919 m/sec. Dieser Wert dürfte aber aus den genannten Gründen wesentlich ungenauer sein als der Relativwert.

Siedetemperatur.					
Temperatur	Temperatur Schallgeschwindigkeit				
$\vartheta$	$V$ bei $N = 7500 \mathrm{kHz}$	V bei $N = 1.537$ kHz			
$-183.6^{\circ} \text{C} + 0.1$	911 m/sec. $+$ ca. 4				
$183.7^{\circ} \text{C} + 0.1$		915  m/sec. + ca. 9			
185,8° C + 0,1	932  m/sec. +  ca.  4	$928 \text{ m/sec.} \pm \text{ca.} 9$			
$187,2^{0}$ C $+$ 0,1	945  m/sec. + ca.  4				
187,7° C $\pm$ 0,1	·	948 m/sec. $\pm$ ca. 9			
189,2° C $\pm$ 0,1	954 m/sec. $\pm$ ca. 4				
189,4° C $\pm$ 0,1	_	962 m/sec. $\pm$ ca. 9			
190,5° C $\pm$ 0,1	975 m/sec. $\pm$ ca. 4				
191,7° C $\pm$ 0,1	982 m/sec. $\pm$ ca. 4	_			
193,5° C $\pm$ 0,1	$1000$ m/sec. $\pm$ ca. $5$	-			
195,6° C $\pm$ 0,1	$1021$ m/sec. $\pm$ ca. $5$	_ *			
197,3° C $\pm$ 0,1	$1028$ m/sec. $\pm$ ca. 5	2 <sup>20</sup>			
198,4° C $\pm$ 0,1	_	$1042\mathrm{m/sec.}\pm\mathrm{ca.}10$			
198,5° C $\pm$ 0,1		$1044\mathrm{m/sec.}\pm\mathrm{ca.}10$			
199,2° C $\pm$ 0,1	$1043$ m/sec. $\pm$ ca. $5$	_			
200,7° C $\pm$ 0,1	-	$1072\mathrm{m/sec.}\pm\mathrm{ca.}10$			
201,4° C $\pm$ 0,1	$1061$ m/sec. $\pm$ ca. $5$				
203,3° C $\pm$ 0,1	_	$1091\mathrm{m/sec.}\pm\mathrm{ca.}10$			
203,6° C $\pm$ 0,1	1 079 m/sec. $\pm$ ca. 5				
204,8° C $\pm$ 0,1	1 090 m/sec. $\pm$ ca. 5	-			
204,9° C $\pm$ 0,1		$1100\mathrm{m/sec.}\pm\mathrm{ca.}10$			
209,9° C $\pm$ ca. 0,5	$1121$ m/sec. $\pm$ ca. $10$				

Schallgeschwindigkeit in flüssigem Sauerstoff als Funktion der Siedetemperatur.

Tabelle I.

Die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Temperatur zeigt die Tabelle I und graphisch Fig. 6.

Der Gang der Schallgeschwindigkeit mit der Temperatur erfolgt in gleicher Richtung wie bei andern Flüssigkeiten (mit

392

Ausnahme von Wasser), doch ist ein Vergleich nicht ohne weiteres möglich, da der flüssige Sauerstoff bei der Messung nur unter seinem eigenen Dampfdruck steht, die angegebenen Temperaturen sind also Siedetemperaturen bei variiertem Druck. Die Abweichungen unserer früheren Messungen<sup>5</sup>) von den Werten der Tabelle I bzw. der Kurve Fig. 6, die bis zu 3% betragen, sind auf die diskutierten Fehler zurückzuführen. Die Messwerte von BäR<sup>6</sup>) ergaben bei gleicher Temperatur (-183,6° C) und Frequenz (7500 kHz) im Mittel 903 m/sec, während PITT und JACKSON<sup>7</sup>) bei -182,9° C und 427 kHz, 912 m/sec angeben.





Weitere Messungen wurden noch bei einer Frequenz von 1537 kHz durchgeführt (s. Tabelle I). Die erhaltenen Werte sind hier im Mittel etwas grösser (V = 913 m/sec bei 183,6° C), nähern sich also dem Wert, den PITT und JACKSON für die Schallgeschwindigkeit fanden, noch mehr. Da aber bei dieser Frequenz wegen der kleinen Beugungswinkel der Messfehler grösser, ca. 1%, wird, kann man aus den Messungen *nicht* auf einen Dispersionseffekt schliessen.

## H. W. Liepmann.

Einen Vergleich erlaubt folgende Tabelle, bei der die Werte von Bär und LIEPMANN auf eine Temperatur von -182,9° C extrapoliert wurden:

	Frequenz kHz	Schallgeschwindig- keit m/sec.
Bär	7 500	$897\pm{ m ca.}~9$
LIEPMANN	7 500	$904\pm{ m ca.}~4$
LIEPMANN	$1\ 537$	$906\pm{ m ca.}$ 9
Pitt & Jackson .	427	912*)
		)

	1.	- 1	1 -	T	T
la	D	e	le	1 (	1.

\*) Genauigkeit nicht bekannt.

Unter Verwendung der bekannten Dichten  $\varrho$  des flüssigen Sauerstoffes erhält man die adiabatische Kompressibilität  $\chi_s$  aus der Formel für die Schallgeschwindigkeit:

$$\chi_s = \frac{1}{\rho V^2} \,. \tag{3}$$

Aus der adiabatischen Kompressibilität  $\chi_s$  erhält man die isotherme  $\chi_T$  durch die Beziehung

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{s} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T} + \frac{T}{c_{p}} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p}^{2}$$

$$\chi_{T} = \chi_{s} + \frac{T \alpha^{2}}{c_{p}} \qquad (4)$$

also

$$c_p = ext{spezifische Wärme bei konstantem Druck}$$
  $C_p \ Q$   
 $\alpha = -\frac{1}{v} \left( \frac{\delta v}{\delta T} \right)_p = ext{Ausdehnungskoeffizient.}$   $v = ext{Volumen}$ 

Den Verlauf der so nach Formel (3) berechneten adiabatischen Kompressibilität zeigt Tabelle III und Fig. 7. Die isotherme Kompressibilität lässt sich mangels genügender Daten für  $c_p$  nur für drei Temperaturen berechnen, ebenso natürlich auch das Verhältnis der spezifischen Wärmen k. Die erhaltenen Werte zeigt die Tabelle III.

Ein Vergleich der isothermen Kompressibilität und des Verhältnisses der spezifischen Wärmen mit aus *statischen* Messungen erhaltenen Resultaten ist leider nicht möglich, da für O<sub>2</sub> keine derartigen Messungen vorliegen. Aus einer Messung der Magnetostriktion hat kürzlich WOLFKE<sup>13</sup>) einen Wert für die isotherme Kompressibilität des flüssigen Sauerstoffes bei -183° berechnet, der mit  $9.2 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup> dyn<sup>-1</sup> bedeutend grösser als unser Wert ist.



Adiabatische Kompressibilität des flüssigen Sauerstoffs.

Tabelle III.

<i>Ф</i> С <sup>0</sup>	ε**) bez. H <sub>2</sub> O	$\begin{vmatrix} \chi_s \times 10^{10}  \mathrm{cm}^2 \\ \mathrm{dyn}^{-1} \end{vmatrix}$	$c_p^*)$ cal. g <sup>-1</sup>	$\chi_T \times \frac{10^{10}  \mathrm{cm}^2}{\mathrm{dyn}^{-1}}$	$k = \frac{\chi_T}{\chi_s}$
- 183	1,143	1,072	0,406	1,812	1,70
-185	1,152	1,017	_		_
- 190	1,176	0,904	10 000 20120	-	
-195	1,200	0,816	_	-	
-200	1,224	0,740	0,391	1,324	1,79
-205	1,248	0,675	-		-
- 210	1,272	0,614	0,399	1,089	1,79

 $\vartheta$  = Temperatur

 $\chi_5 = adiabatische Kompressibilität$  $<math>\chi_T = isotherme Kompressibilität$   $\varrho = \text{Dichte}$ 

 $\tilde{c}_p =$  spez. Wärme bei konstantem Druck k = Verhältnis der spez. Wärmen

Für die Berechnung der Kompressibilitäten wurden die Werte der Schallgeschwindigkeit bei N = 7500 kHz zugrundegelegt. Bei der Berechnung der isothermen Kompressibilität nach Formel (4) wurde  $\frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} = 4.0 \times 10^{-3} **$ ) (zwischen -183 und  $-210^{0}$ ) angenommen.

\*) Werte nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Auflage.

\*\*) Werte nach Internat. Critical Tables, 1. Auflage.

#### H. W. Liepmann.

Interessant ist noch ein Vergleich mit den Messungen von VAN ITTERBEEK und MARIËNS<sup>14</sup>), die die Schallgeschwindigkeit in gasförmigem Sauerstoff bei tiefen Temperaturen gemessen haben und den theoretischen Wert für das Verhältnis der spezifischen Wärmen k = 1,4 noch bei Temperaturen von  $-183^{\circ}$  C bestätigen konnten. Demnach springt k am Siedepunkt von dem Wert 1,4 in der gasförmigen auf etwa 1,7 in der flüssigen Phase.

## Zusammenfassung.

Unter Verwendung des Effektes der Lichtbeugung an Ultraschallwellen wird die Schallgeschwindigkeit in flüssigem Sauerstoff als Funktion der Siedetemperatur gemessen. Eine entsprechende Anordnung wird beschrieben.

Die Messungen werden bei Schallfrequenzen von 7500 und 1537 kHz ausgeführt und ergeben ein nahezu lineares Anwachsen der Schallgeschwindigkeit von 911+4 m/sec<sup>-1</sup> bei -183,6° C auf  $1130\pm10$  m/sec bei -210° C. Adiabatische und isotherme Kompressibilität werden berechnet, es ergibt sich  $\chi_s = 1,072$  und  $\chi_T = 1.812 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ dyn}^{-1} \text{ bei } -183^{\circ} \text{ C.}$ 

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Zürich durchgeführt. Herrn Prof. EDGAR MEYER danke ich herzlichst für das grosse Interesse, das er dieser Arbeit stets entgegenbrachte. Herrn Prof. R. BÄR, der die Arbeit anregte und unter dessen Leitung sie ausgeführt wurde, bin ich dafür zum grössten Dank verpflichtet. Herrn Dr. F. LEVI verdanke ich viele fördernde Ratschläge.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

#### Literaturverzeichnis.

<sup>1</sup>) G. W. PIERCE, Proc. Amer. Acad. Boston 63, 1 (1928).

<sup>2</sup>) G. W. FIERCE, Froc. Amer. Acad. Boston **63**, 1 (1928).
<sup>2</sup>) W. G. CADY, Proc. Inst. Radio Engrs. **10**, 83 (1922).
<sup>3</sup>) G. W. PIERCE, Proc. Amer. Acad. Boston **60**, 271 (1925).
<sup>4</sup>) P. DEBYE & F. W. SEARS, Proc. nat. Acad. Sci. Wash. **18**, 410 (1932);
R. LUCAS & P. BIQUARD, Journ. Phys. Rad. **3**, 198 (1932).

<sup>5</sup>) R. BÄR, Nature London 135, 265 (1935).
<sup>6</sup>) A. PITT & W. J. JACKSON, Canad. Journ. Res. 12, 686 (1935).

<sup>7</sup>) H. W. Liepmann, Helv. Phys. Acta 9, 507 (1936).
<sup>8</sup>) P. CERMAK & H. SCHOENECK, Ann. d. Phys. 26, 465 (1936); R. BÄR, Helv. Phys. Acta 10, 130 (1937).

9) F. HENNING & A. STOCK, Zeitschr. f. Phys. 4, 226 (1921).

<sup>10</sup>) E. B. FREYER, J. C. HUBBARD & D. H. ANDREWS, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 735 (1929).

<sup>11</sup>) E. HIEDEMANN & CH. BACHEM, Zeitschr. f. Phys. 94, 68 (1935).

<sup>12</sup>) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Auflage.

<sup>13</sup>) M. WOLFKE, Acta Phys. Pol. 6, 278 (1937).

<sup>14</sup>) P. VAN ITTERBEEK & P. MARIENS, Physica IV 3, 207 (1937).