

Messung von C_p/C_v von Gasen mit ungedämpften Schwingungen

A. FLAMMERSFELD

II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **27 a**, 540—541 [1972]; eingegangen am 28. Januar 1972)

Measurement of C_p/C_v of Gases with Steady Oscillations

For the determination of C_p/C_v by the method of Rüchardt a new apparatus is described which produces undamped oscillations.

RÜCHARDT¹ hat eine Versuchsanordnung zur Messung von C_p/C_v angegeben, die seitdem viel als Praktikumsversuch verwendet wird: Ein großer Glaskolben ist mit einem lotrecht eingesetzten Präzisionsglasrohr versehen, in dem eine Stahlkugel Schwingungen ausführen kann. Aus der Schwingungsdauer kann C_p/C_v der Gasfüllung errechnet werden.

Ein Nachteil der Methode ist es, daß wegen der unvermeidlichen Reibung der Kugel im Glasrohr nur etwa 10 Schwingungen zu verfolgen sind, was die Genauigkeit begrenzt, und daß die rostanfälligen Kugeln schwer sauber zu halten sind.

HAFNER und DUTHIE² haben eine verbesserte Anordnung angegeben, die ungedämpfte Schwingungen ergibt. Statt des Präzisionsglasrohres wird ein gewöhnliches Glasrohr verwendet, das von unten nach oben seinen Innendurchmesser um einige Zehntel mm vergrößert. Ein solches Stück Glasrohr läßt sich aus einem Vorrat mit einiger Mühe finden. Bläst man einen schwachen Gasstrom in den Glaskolben, so führt eine Stahlkugel in dem Glasrohr ungedämpfte Schwingungen aus, die genauer zu messen sind.

Im folgenden soll über einen verbesserten Apparat berichtet werden, der leichter herstellbar und weniger stör anfällig ist und auch mit kleinen Glaskolben präzise Werte liefert, so daß auch andere Gase als Luft schnell und sparsam studiert werden können. Außerdem ist der energieliefernde Vorgang, der die ungedämpfte Schwingung aufrechterhält, leichter ersichtlich und dazu einstellbar.

Ein Glaskolben von z. B. 2 Liter Inhalt trägt, mit einem kurzen Schlauchstück angesetzt, lotrecht ein Präzisionsglasrohr³ von z. B. $14,00 \pm 0,01$ mm Innendurchmesser und 170 mm Länge. Dieses Glasrohr ist bei seiner halben Länge mit einer kleinen Diamantsäge⁴ mit einem schrägen Schnitt angesägt, so daß ein Loch von etwa $0,5 \cdot 1,5$ mm² entstanden ist. Eine kleine federnde Rohrschelle gestattet es, dieses Loch teilweise zu bedecken und damit die wirksame Lochgröße zu variieren.

Am Glaskolben befindet sich seitwärts noch ein weiterer Rohransatz, durch den über ein Drosselventil ein schwacher Gasstrom zugeführt wird. Als Schwingkörper wird ein auf der Drehbank hergestellter Zylinder verwendet, dessen Durchmesser auszuprobieren ist, und der kolbenringartig mit Rillen versehen ist; diese die-

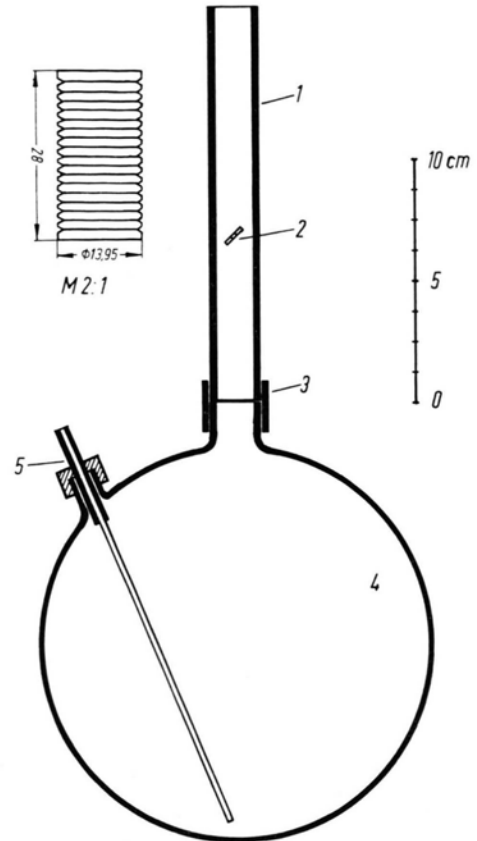


Abb. 1. Aufbau des Apparates. 1 Präzisionsglasrohr, 2 Luftloch, 3 Schlauchverbindung, 4 Glaskolben, 5 Gaszufuhr mit Drosselstelle. Darüber: Schwingkörper vergrößert.

nen zum Druckausgleich längs des Umfanges (Abb. 1).

Befindet sich dieser Schwingkörper gut passend, aber leicht beweglich, im Präzisionsglasrohr, so kann er ungedämpfte Schwingungen ausführen, wenn er dabei periodisch das Loch passiert: Das Gasvolumen und damit der Druck variiert mit dem Ort des Schwingkörpers. So entsteht die rücktreibende Kraft. Wegen der schwachen ständigen Gaszufuhr kommt zu dieser periodischen Druckänderung noch eine schwächere Komponente hinzu: befindet sich der Schwingkörper unterhalb des Loches, so steigt der Gasdruck mit der Zeit langsam an, befindet er sich oberhalb des Loches, so sinkt der Gasdruck langsam ab. Bewegt sich nun der Schwingkörper im ersten Viertel der Periode unterhalb des Loches nach unten, so ist der Gasdruck im zweiten Viertel der Periode bei der Aufwärtsbewegung stets etwas größer als in dem ersten Viertel. Ähnliches gilt für das dritte und vierte Viertel der Periode oberhalb des Loches; dem Schwingkörper wird ständig Energie zugeführt, die die Reibungsverluste kompensiert. Je nach Gaszufuhr und Lochgröße kann so die Amplitude in weiten Grenzen eingestellt werden.

Es sei m_1 die Masse des Schwingkörpers, D sein Durchmesser, V das Volumen des Glaskolbens einschl.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. FLAMMERSFELD, II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Bunsenstraße 7—9.

des Rohrstückes bis zum Loch, b der äußere Luftdruck, g die Erdbeschleunigung und p der Druck des Gases in der Apparatur. Der Schwingkörper befände sich in der Gleichgewichtslage, wenn

$$p = b + 4 m_1 g / \pi D^2 .$$

Schwingt der Schwingkörper um die Strecke x über die Gleichgewichtslage hinaus, wobei p sich um Δp ändert, so gilt

$$m_1 d^2 x / dt^2 = \frac{1}{4} \pi D^2 \Delta p .$$

Der Vorgang ist adiabatisch, und aus $p \cdot V^\kappa = \text{const}$ folgt

$$\Delta p = -\kappa p \Delta V / V = -\frac{\kappa p \pi D^2}{4 V} \cdot x ,$$

also

$$m_1 \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{\kappa p \pi^2 D^4}{16 V} \cdot x = 0 .$$

Für die Kreisfrequenz ω dieser Schwingung gilt

$$\omega^2 = \frac{4 \pi^2}{T^2} = \frac{\kappa p \pi^2 D^4}{16 V m_1} .$$

Da leicht tausend Schwingungen gemessen werden können, muß noch eine Korrektur berücksichtigt werden, um die Genauigkeit voll auszunutzen. Die Gasmasse m_2 in dem Präzisionsglasrohr macht die Beschleunigungen des Schwingkörpers mit, an die Stelle von m_1 ist also zu setzen:

$$m = m_1 + m_2 .$$

Damit wird

$$\kappa = 64 m V / D^4 p T^2 .$$

¹ E. RÜCHARDT, Physik. Z. **30**, 58 [1929].

² E. M. HAFNER u. J. G. DUTHIE, Amer. J. Phys. **32**, No. 9 [1964].

Bei einem von mehreren Geräten, die 1 Jahr einwandfrei im Praktikum arbeiteten, waren z. B.:

$$V = 2185 \text{ cm}^3; \quad m_1 = 5,548 \text{ g}; \quad m_2 = 0,031 \text{ g}; \\ D = 13,93 \text{ mm}.$$

Die Bestimmung der Schwingungsdauer wurde mit einer Lichtschranke vorgenommen und ergab bei Zählung von etwa 4000 Schwingungen je Meßpunkt:

$$\text{Luft:} \quad T = (385,35 \pm 0,05) \text{ ms}, \quad \kappa = 1,404 \pm 0,002, \\ \text{Argon:} \quad T = (352,86 \pm 0,05) \text{ ms}, \quad \kappa = 1,659 \pm 0,002, \\ \text{CO}_2: \quad T = (400,70 \pm 0,05) \text{ ms}, \quad \kappa = 1,300 \pm 0,002.$$

Verwendet wurden Preßluft und technische Gase aus Stahlflaschen. Einige technische Einzelheiten seien noch erwähnt. Für gutes Funktionieren muß die Drosselstelle möglichst nahe am Glaskolben sein, und zum guten Durchspülen beim Gaswechsel wird der Gasstrom zweckmäßig bis zum Kolbenboden geleitet. Das Präzisionsglasrohr kann natürlich auch länger gewählt werden, z. B. 500 mm. Dann wird der Apparat für Praktikumszwecke ansehnlicher, aber die Meßwerte für κ werden dann um bis zu 0,5% kleiner, vermutlich wegen schlechter Adiabasie des Gases im Rohr selbst.

Als Material für den Schwingkörper hat sich nur PVC (Polyvinylchlorid) bewährt, alle anderen Materialien zeigten nach einigen 100 Schwingungen starke elektrische Aufladungen. Ferner war es nötig, das Präzisionsglasrohr mit 3-proz. Calciumchlorid-Lösung antistatisch vorzubehandeln und auch den PVC-Schwingkörper durch Einreiben mit Galvanographit oberflächlich zu graphitieren und damit elektrisch leitend zu machen.

³ „Kalibrierte Rohre“, Schott u. Gen., Mainz.

⁴ Zahntechnischer Bedarf.

Diffusion of Tracer Indium in Liquid Gallium

P.-E. ERIKSSON, H. G. OLSSON, and S. J. LARSSON

Physics Department, Chalmers University of Technology
Gothenburg, Sweden

(Z. Naturforsch. **27 a**, 541–542 [1972]; received 20 December 1971)

Impurity diffusion of ^{115m}In in liquid Ga has been investigated between 73° and 266 °C by a method earlier used for Ga self-diffusion. The results can be expressed by

$$D = 1.51 \cdot 10^{-3} \exp\{-1.32/RT\} \text{ (cm}^2\text{/sec)} .$$

The effective activation energy is only about 70% of that of self-diffusion. At the melting point of gallium the impurity- and self-diffusivity are about equal, but at the upper end of the range the tracer diffuses by about 40% slower than the host. The results can be reconciled with electrostatic screening arguments.

Reprint requests to Dr. A. LODDING, Physics Department, Chalmers University of Technology, S-40 220 Göteborg, Sweden.

We have utilized the main features of a method developed by LARSSON et al.^{1,2} in an investigation of the diffusion of ^{115}In in liquid Ga. The method when earlier applied to Ga self-diffusion¹ was “non-destructive”; the radioactive profile was studied by moving the metal column across a collimator slit. In the present case, in order to reduce the radioactivity required, the column was sectioned before counting. A correction for cooling contraction had to be made³. It had been demonstrated by test experiments on Ga self-diffusion⁴ that the reproducibility of the sectioning method is of the order of 6%, as compared to about 2% of the “non-destructive” method. In all other respects the present experimental procedure was identical with that described in Ref. ¹.

The results are plotted in Fig. 1 in an Arrhenius representation and compared with the self-diffusion results of Ref. ¹. A least squares treatment of the experimental points yields

$$D = 1.51 \cdot 10^{-3} \exp\{- (1.32 \pm 0.07) / RT\} \text{ (cm}^2\text{/sec)}$$

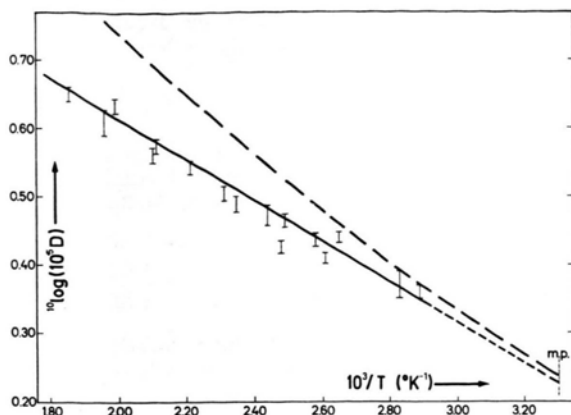


Fig. 1. Arrhenius plot of impurity diffusion of ^{115m}In in liquid gallium. Dashed curve: Ga self-diffusion, Ref. ¹.

(energy in kcal/mole) for the diffusion of tracer In in liquid Ga between 73° and 266°C .

The effective "activation energy", 1.32 kcal/mole, is by about 0.6 kcal/mole lower than that for Ga self-diffusion in the same temperature range. The two Arrhenius plots are seen to converge and cross not far from the melting point of Ga. The marked departure from a straight line, exhibited by the self-diffusion data ², is also suggested by the present results.

At higher temperature the ratio of self-diffusion to tracer diffusion is about 1.4, i. e. significantly higher than the root of the ratio, 1.6, of the tracer masses.

Only few investigations have hitherto been made of impurity diffusion in liquid metals. In the Ag matrix system, LEAK and SWALIN ^{5,6} have found a nearly linear dependence of ΔQ (= the difference in "activation energy" between solute and solvent diffusion) on the excess valence ΔZ of the impurity. The homovalent impurity Au in Ag, which according to LECLAIRE ⁷ possesses an effective ΔZ of about -0.9 , has been found by GUPTA ⁶ to fit into the same

systematics, $\Delta Q = -A \cdot \Delta Z$, where $A \cong 0.8$ kcal/mole. This is in agreement with arguments analogous to solid-state theory of impurity diffusion ^{7,8}, i. e. with the view that positive centers of charge should attract "free volume", as they attract vacancies in the solid metals. The analogy can be applied without giving preference to any particular model of liquid diffusion ⁶. For the Ga matrix system, a similar treatment allows the qualitative prediction $A \cong 0.7$. Also according to Ref. ⁷, the excess valency can be calculated for a homovalent impurity from

$$\Delta Z = \left[\Delta F + \frac{1}{n} \Delta H + \frac{1}{n} \Delta \Sigma I \right] B,$$

where the RHS denotes the solute-solvent difference in Fermi energy, in the heat of sublimation and in the sum of the n ionization potentials. The factor B is of the order $1.6 \cdot 10^{-2}$; for In in Ga $n=3$ and the parenthesis is about 60. Accordingly $\Delta Z \cong +1.0$, i. e. the In tracer in Ga behaves as effectively tetravalent. The analogy with the treatment of Ag-data ⁶ then leads to the prediction $\Delta Q \cong -0.7$, in good qualitative agreement with the observed $\Delta Q_{\text{exp}} \cong -0.6$.

In spite of the smaller "activation energy", the ratio D_i/D_s (i for impurity-, s for self-diffusion) is less than unity throughout the range. Perhaps this may be connected with the great difference in mass between solute and solvent. However, the opposite behaviour is reported for Au in Ag; the heavy solute has the greater "activation energy" but diffuses faster than the solvent. A common feature for both cases is that D_i/D_s is nearly unity at the melting point. Similar tendencies are seen in recent ⁹ measurements of the diffusion of ^{24}Na in K and ^{42}K in Na. The melting point cross-over may possibly be a clue to a further elaboration of liquid diffusion theory.

This work has been supported by Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd. We thank Docent A. LODDING for stimulating discussions and Mr. R. ELIASSON for skilful glassblowing.

¹ S. J. LARSSON, L. BROMAN, C. ROXBERGH, and A. LODDING, Z. Naturforsch. **25 a**, 1472 [1970].

² S. J. LARSSON and A. LODDING, in: Diffusion Processes, ed. J. N. SHERWOOD et al., Gordon Breach Publ. Co., London 1971, p. 87.

³ S. J. LARSSON, C. ROXBERGH, and A. LODDING, Phys. Chem. Liquid, in press.

⁴ S. J. LARSSON, unpublished.

⁵ V. LEAK and R. A. SWALIN, Acta Met. **13**, 471 [1965].

⁶ Y. P. GUPTA, Acta Met. **14**, 297 [1966].

⁷ A. D. LECLAIRE, Phil. Mag. **10**, 641 [1964].

⁸ D. LAZARUS, Sol. State Phys. **10**, 71 [1960].

⁹ T. PERSSON and S. J. LARSSON, to be published.

Vibrational Spectra and Force Constants of the Ions $^{92}\text{MoO}_4^{2-}$, $^{100}\text{MoO}_4^{2-}$, $^{92}\text{MoS}_4^{2-}$ and $^{100}\text{MoS}_4^{2-}$

A. MÜLLER, N. WEINSTOCK, N. MOHAN and C. W. SCHLÄPFER and K. NAKAMOTO

Department of Chemistry, Marquette University, Milwaukee Wisconsin 53 233

(Z. Naturforsch. **27 a**, 542—543 [1972]; received 27 January 1972)

In the course of our systematic investigations of the spectroscopic properties of tetrahedral oxo-, thio- and

seleno anions of transition metals with d^0 configuration, we have studied the internal vibrations of MoO_4^{2-} and MoS_4^{2-} from the infrared and Raman spectra of the salts Na_2MoO_4 and K_2MoS_4 . It seemed to be interesting to see whether it is possible to calculate the exact values of the force constants using very heavy atom isotopic substitution data, because until now this problem has not been investigated.

The well known compounds were prepared on a milligram scale using the metal isotopes purchased from Oak Ridge National Laboratory. The purity of each metal isotope was: ^{92}Mo (98.27%) and ^{100}Mo (97.42%). The infrared spectra were measured

on a Perkin-Elmer Model 325 spectrophotometer using the Nujol mull technique and the Raman spectra on a CODERG Raman spectrophotometer equipped with a He-Ne laser. The measured frequencies are given in Tables 1 and 2. The ν_3 (Raman spectrum) and ν_4 (infrared and Raman) frequencies show crystal field splittings. However the ν_3 bands in the infrared spectra show very little splittings and hence they have been used to determine the isotopic shifts $\Delta\nu_3$ as additional data for the calculation of the force constants. The ν_4 frequency values were taken from the aqueous Raman spectra of the substances containing natural abundance of molybdenum. Errors in the values of the force constants due to this approximation are negligible, since the force field is not sensitive to a small difference in the value of ν_4 . Further, the isotope shift in ν_4 itself is very small and hard to measure accurately.

The following values of the symmetry force constants have been obtained, using the values of the frequencies and isotope shifts marked in Tables 1 and 2, by the well known method (for the definition of the F matrix elements, see Ref. ¹).

$$\begin{aligned} \text{MoS}_4^{2-}: \quad F_{33} &= 2.84 \pm 0.12, & F_{34} &= -0.01 \pm 0.07, \\ & F_{44} &= 0.203 \pm 0.011; \\ \text{MoO}_4^{2-}: \quad F_{33} &= 5.14 \pm 0.21, & F_{34} &= -0.22 \pm 0.21, \\ & F_{44} &= 0.38 \pm 0.03. \end{aligned}$$

Table 1. Vibrational frequencies of crystalline Na_2MoO_4 (cm^{-1}).

	$\bar{\nu}$ (^{92}Mo)	$\Delta\bar{\nu}$ ^a	$\bar{\nu}$ ($^{95,9}\text{Mo}$) ^b	aq. soln. ^b
$\nu_1(\text{A}_1)$ Raman	890 (vs)	0	890 (vs)	897 (vs)
Infrared	—	—	—	—
$\nu_3(\text{F}_2)$ Raman	811 (m)	7	808 (m)	841 (m)
Infrared	842 (s) ^c	8 ^c	838 (s)	—
$\nu_2(\text{E})$ Raman	303 (s) ^d	0	303 (s) ^d	318 (s)
Infrared	—	—	—	—
$\nu_4(\text{F}_2)$ Raman	381 (vw) ^d	1-2	381 (vw) ^d	318 (s) ^c
Infrared	317 (s)	2	316 (s)	—

^a $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu} (^{92}\text{Mo}) - \bar{\nu} (^{100}\text{Mo})$.

^b Natural isotope mixture.

^c These frequencies were used for the calculations.

^d The reverse assignment is also possible.

Reprint requests to Prof. Dr. A. MÜLLER, Institut für Chemie der Universität Dortmund, D-4600 Dortmund-Eichlinghofen, August-Schmidt-Straße, Postfach DO-Hombruch 500.

¹ A. MÜLLER and B. KREBS, *J. Mol. Spectrosc.* **24**, 180 [1967].

² This error limit is surely too small in the solid state spectra, but it corresponds to the reproducibility. Because of the rather broad ν_3 band in the i.r. spectrum of MoO_4^{2-} the accuracy in the values of the force constants is not as good for this ion.

³ A. MÜLLER, B. KREBS, R. KEBABCIOGLU, M. STOCKBURGER, and O. GLEMSER, *Spectrochim. Acta* **24 A**, 1831 [1968].

Table 2. Vibrational frequencies of crystalline K_2MoS_4 (cm^{-1}).

	$\bar{\nu}$ (^{92}Mo)	$\Delta\bar{\nu}$ ^a	$\bar{\nu}$ ($^{95,9}\text{Mo}$) ^b	aq. soln. ^b
$\nu_1(\text{A}_1)$ Raman	456 (vs)	1	456 (vs)	458 (st)
Infrared	456 (w)	1	456 (w)	—
$\nu_3(\text{F}_2)$ Raman	485 (m)	5	482 (m)	—
	477 (sh)	~7	~475 (sh)	~480 (sh)
	471 (s)	5	469 (m)	—
Infrared	478 (s) ^c	7 ^c	475 (s)	—
	(477.9 ^d)	(6.8 ^d)	—	—
$\nu_2(\text{E})$ and $\nu_4(\text{F}_2)$ ^e				
Raman	200 (w)	1	199 (w)	184 (m) ^c
Raman	180 (m)	1	180 (m)	—
Infrared	203 (m)	0	203 (m)	—
Infrared	188 (m)	0	188 (m)	—

^a $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu} (^{92}\text{Mo}) - \bar{\nu} (^{100}\text{Mo})$.

^b Natural isotope mixture.

^c These frequencies have been used in calculations.

^d Average from five measurements.

^e For assignment and discussion of the problem of distinguishing between ν_2 and ν_4 see ref. of A. MÜLLER, N. WEINSTOCK, and H. SCHULZE, *Spectrochim. Acta* (in press).

In these calculations, an error limit in the values of $\Delta\nu_3$ of $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ (MoS_4^{2-}) and $\pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$ (MoO_4^{2-}) was assumed as a trial ². The values of the exact force constants calculated in our present study agree well with those obtained using different approximate methods ³⁻⁵. It is expected that the application of these approximate methods yields good results for these ions, because the mass coupling is very small, which in turn implies that the coupling between ν_3 and ν_4 is very small ⁶⁻⁸.

Acknowledgement

This work was partly supported by a NATO research grant. K. N. and W. C. S. acknowledge the partial support of the CAS-PRF research grant (3318-C 3, 5). A. M., N. W. and N. M. thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemischen Industrie for financial support.

⁴ K. H. SCHMIDT and A. MÜLLER, *Spectrochim. Acta* (in press).

⁵ B. KREBS, A. MÜLLER, and A. FADINI, *J. Mol. Spectrosc.* **24**, 198 [1967].

⁶ C. J. PEACOCK and A. MÜLLER, *J. Mol. Spectrosc.* **26**, 454 [1968].

⁷ A. MÜLLER, R. KEBABCIOGLU, U. HEIDBORN, and S. J. CYVIN, *J. Mol. Struct.* **3**, 507 [1969].

⁸ C. J. PEACOCK and A. MÜLLER, *Z. Naturforsch.* **23 a**, 1029 [1968].