

14B
160

38

HET WARMTEGELEIDINGS-
VERMOGEN VAN KRISTALLEN
BIJ LAGE TEMPERATUREN

TH. BIERMASZ

STELLINGEN

I.

De bewering, dat een zinvolle definitie van de warmtegeleidings-coëfficiënt alleen in het geval van oneindig kleine energiestroomen te geven is, is onjuist.

H. BREMMER, Dissertatie, Stelling I.

II.

De benaming „Quantensprünge” welke JORDAN¹⁾ geeft aan de veranderingen der genen, welke mutaties veroorzaken, is niet aan te bevelen.

¹⁾ P. JORDAN, Phys. Zs. 39, 345, 1938.

III.

Het is gewenscht het begrip „isotropie van een stof” scherper te preciseeren dan gewoonlijk gedaan wordt.

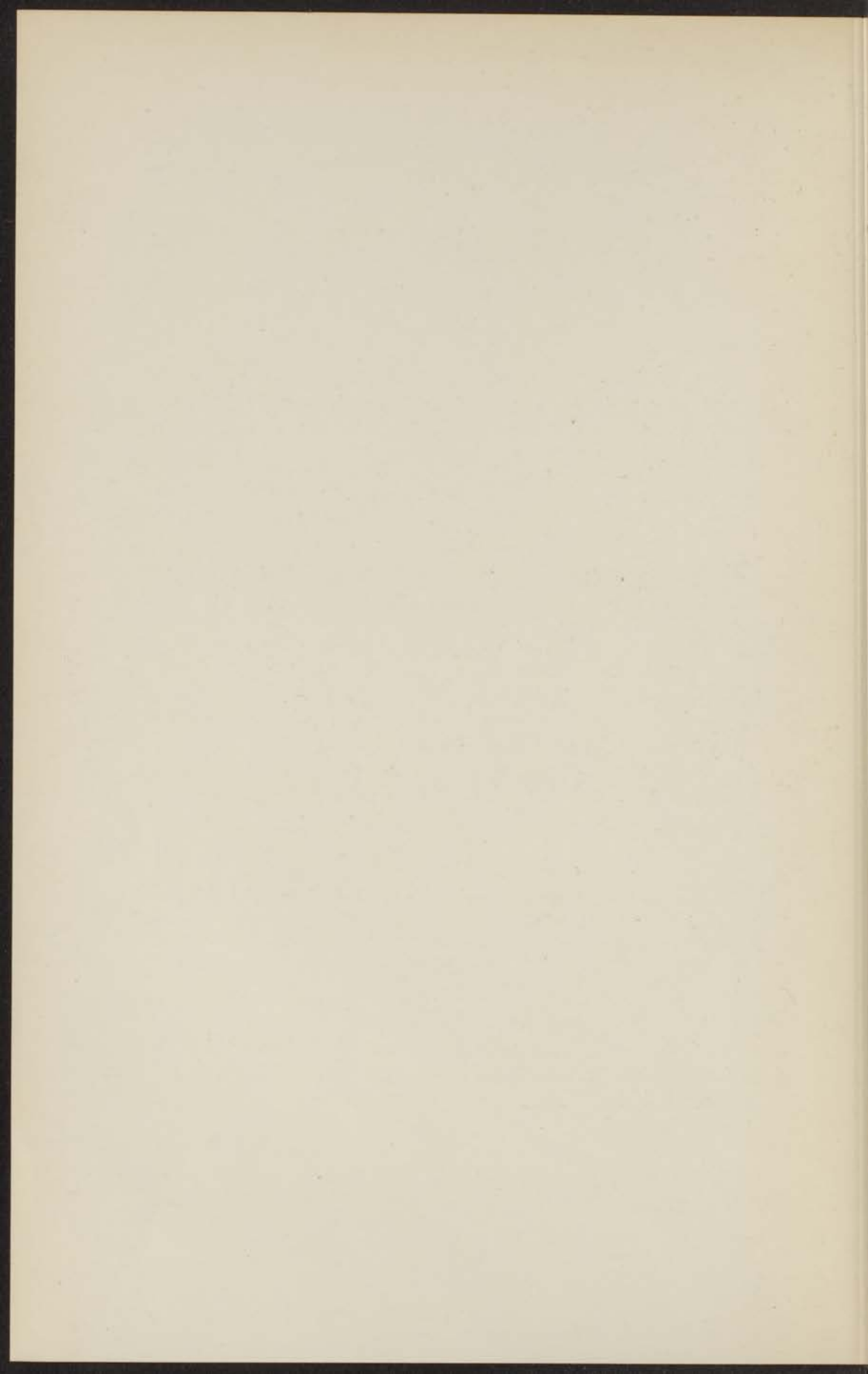
vrgl. GRIMSEHL, Bd. I, blz. 175.

IV.

Bij warmtetoevoer aan een (niet te dun) kristalstaafje, loodrecht op één der zijvlakjes, kan men in vloeibaar helium zeer kleine warmte weerstanden verwachten.

V.

Bij de invoering van het begrip „potentiala” bij het middelbaar onderwijs, biedt als inleiding de toepassing van homogene velden zekere voordeelen.



VI.

Voor precisiemetingen met de methode van DE SÉNARMONT tot het verkrijgen van isothermen op een kristaloppervlak, verdient het aanbeveling de vorm der doorsnede van de verhittingsdraad zooveel mogelijk gelijkvormig met die der te verwachten isotherm te maken.

VII.

De theoretische beschouwingen van PAPAPETRU ¹⁾ over het warmtegeleidingsvermogen van kristallen, zijn onjuist.

¹⁾ A. PAPAPETRU, Phys. Zs. **35**, 527, 1934.

VIII.

De resultaten van RIEDEL ¹⁾ voor de verhouding der electriche weerstanden $\frac{R}{R_0}$ van lood als functie der draaddikte, hebben voor een toetsing van de formule van NORDHEIM ²⁾ weinig beteekenis.

¹⁾ L. RIEDEL, Ann. d. Phys. **28**, 603, 1937.

²⁾ L. NORDHEIM, Act. Sc. et Ind. Paris **131**, 1934

IX.

De metingen van DE HAAS en DE NOBEL ¹⁾ over het geleidingsvermogen van wolfram, maken waarschijnlijk, dat bij het geleidingsvermogen van het metaalrooster, zooals dit gewoonlijk gedefinieerd wordt, de geleidingselectronen nog invloed hebben.

¹⁾ W. J. DE HAAS and J. DE NOBEL, Physica, V, 449, 1938.

X.

Men mag verwachten, dat het warmtegeleidingsvermogen van helium II bij het absolute nulpunt tot nul zal afnemen. Dit is in tegenspraak met een opmerking van GORTER ¹⁾.

¹⁾ C. J. GORTER, Physica, V (6), 483, 1938.

XI.

Het volgen van een natuurkunde practicum voor leerlingen van scholen voor middelbaar of voorbereidend hooger onderwijs dient facultatief te zijn.

The first of these is the fact that the
the second is the fact that the
the third is the fact that the

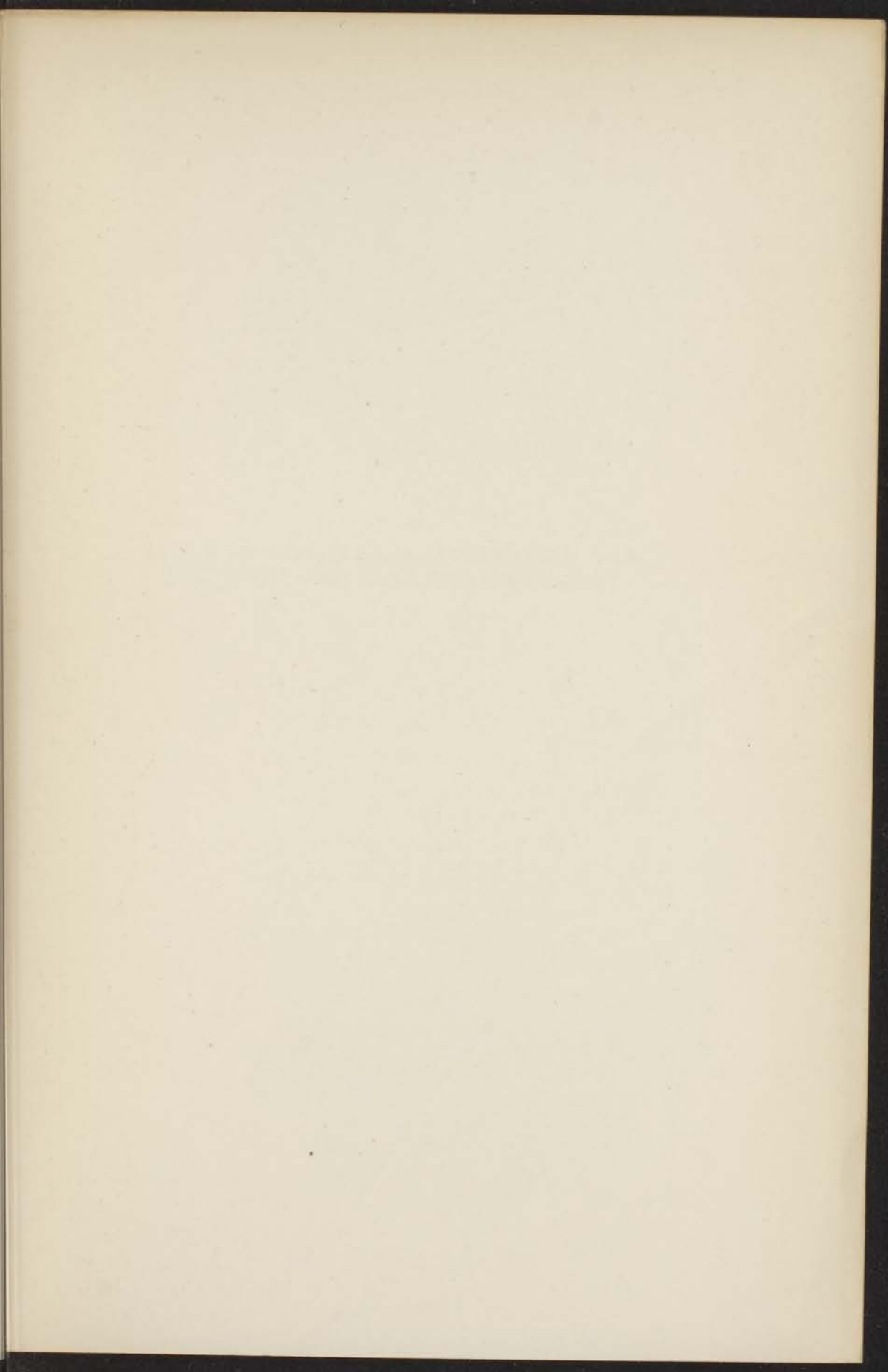
the fourth is the fact that the
the fifth is the fact that the

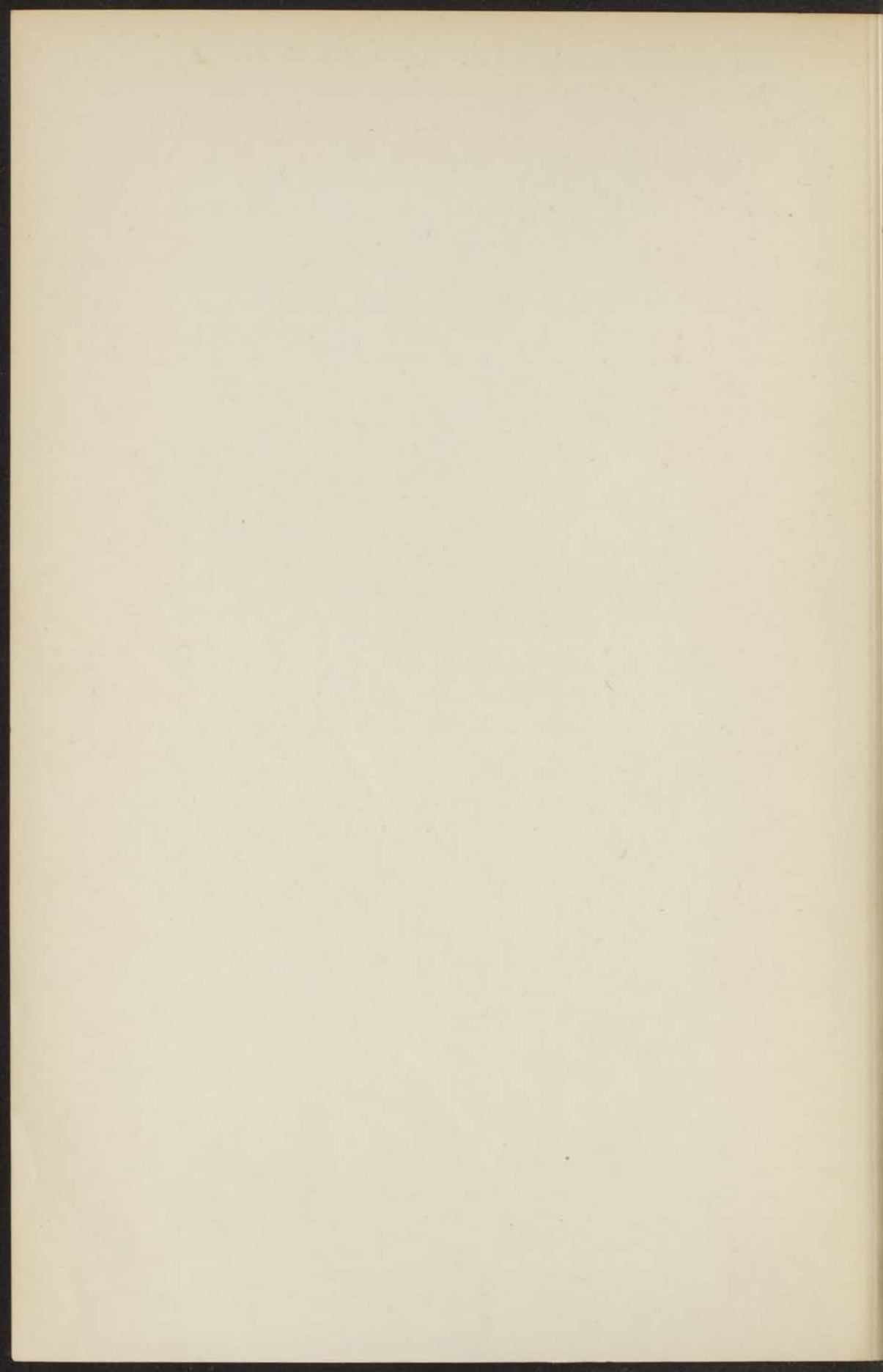
the sixth is the fact that the
the seventh is the fact that the
the eighth is the fact that the

the ninth is the fact that the
the tenth is the fact that the
the eleventh is the fact that the

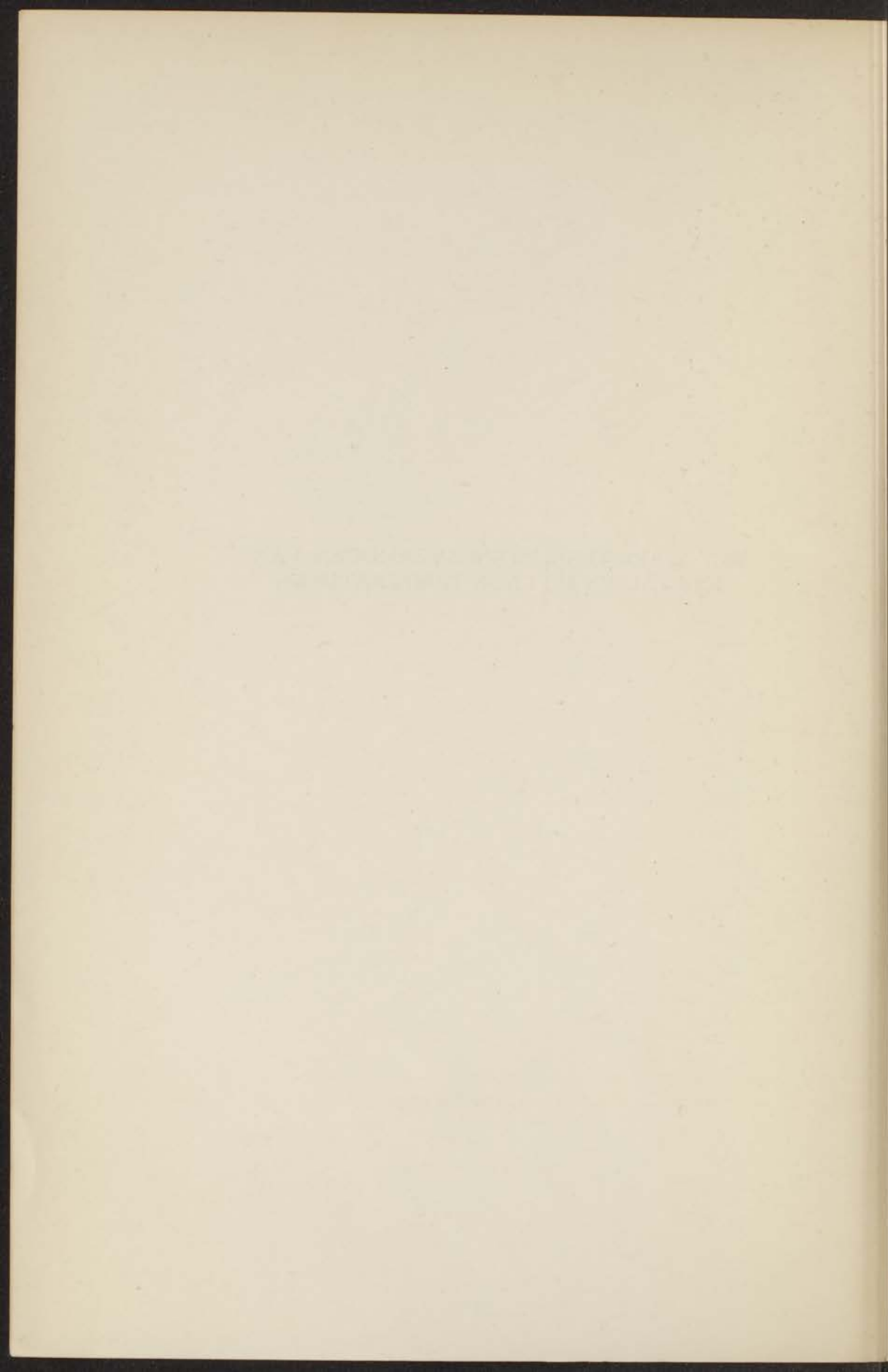
the twelfth is the fact that the
the thirteenth is the fact that the
the fourteenth is the fact that the

the fifteenth is the fact that the
the sixteenth is the fact that the
the seventeenth is the fact that the





HET WARMTEGELEIDINGSVERMOGEN VAN
KRISTALLEN BIJ LAGE TEMPERATUREN



HET WARMTEGELEIDINGS- VERMOGEN VAN KRISTALLEN BIJ LAGE TEMPERATUREN

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 J. A. J. BARGE, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER GENEESKUNDE, VOOR DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG 7 JULI
1938, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR,

DOOR

THEODORUS BIERMASZ,

GEBOREN TE ALMELO

AMSTERDAM — 1938
N.V. NOORD-HOLLANDSCHE UITGEVERSMAATSCHAPPIJ

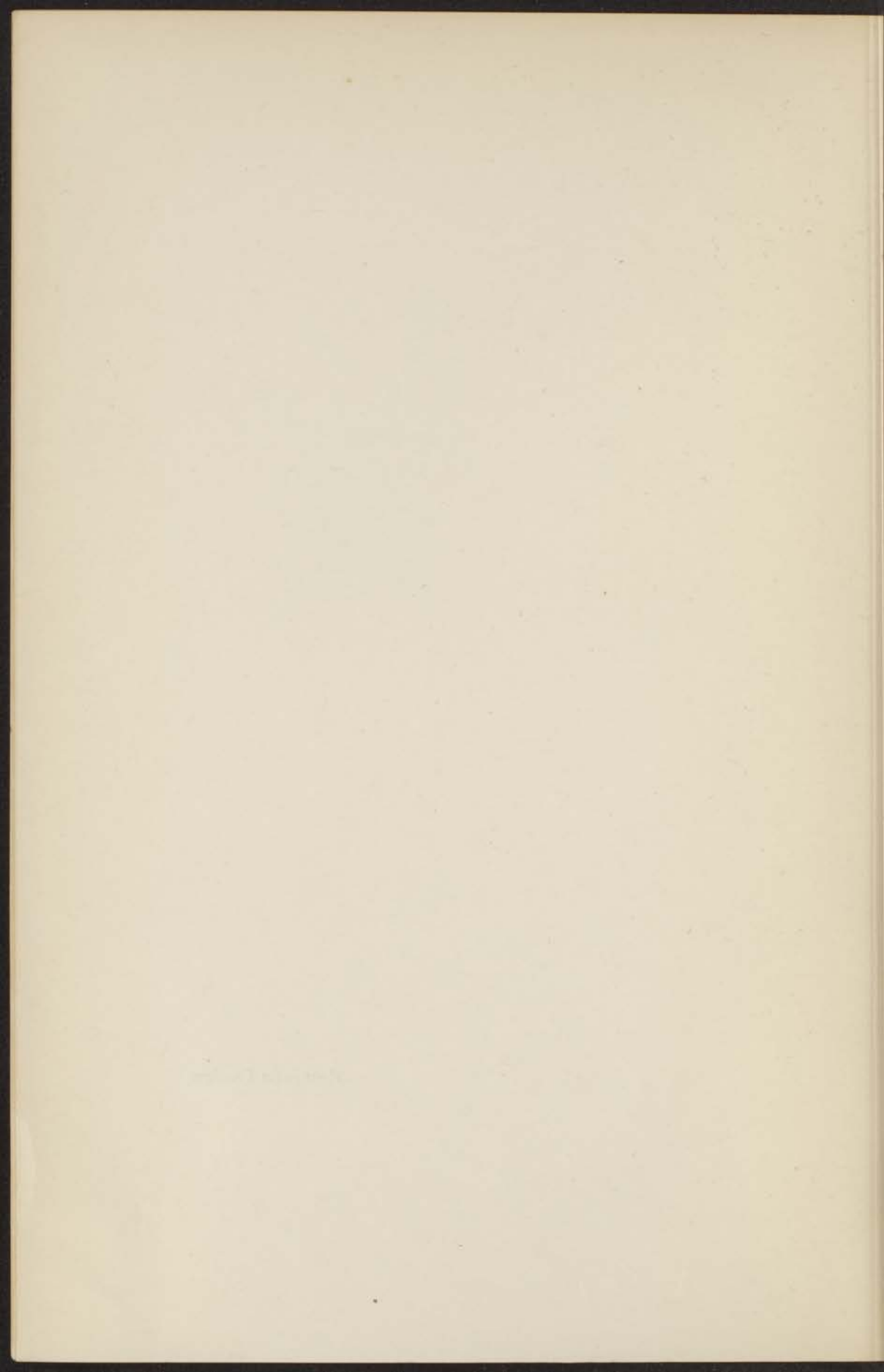
THE HISTORY OF THE CITY OF BOSTON FROM 1630 TO 1800

By
JOHN H. COOPER
Author of "The History of the City of New York"
and "The History of the City of Philadelphia"

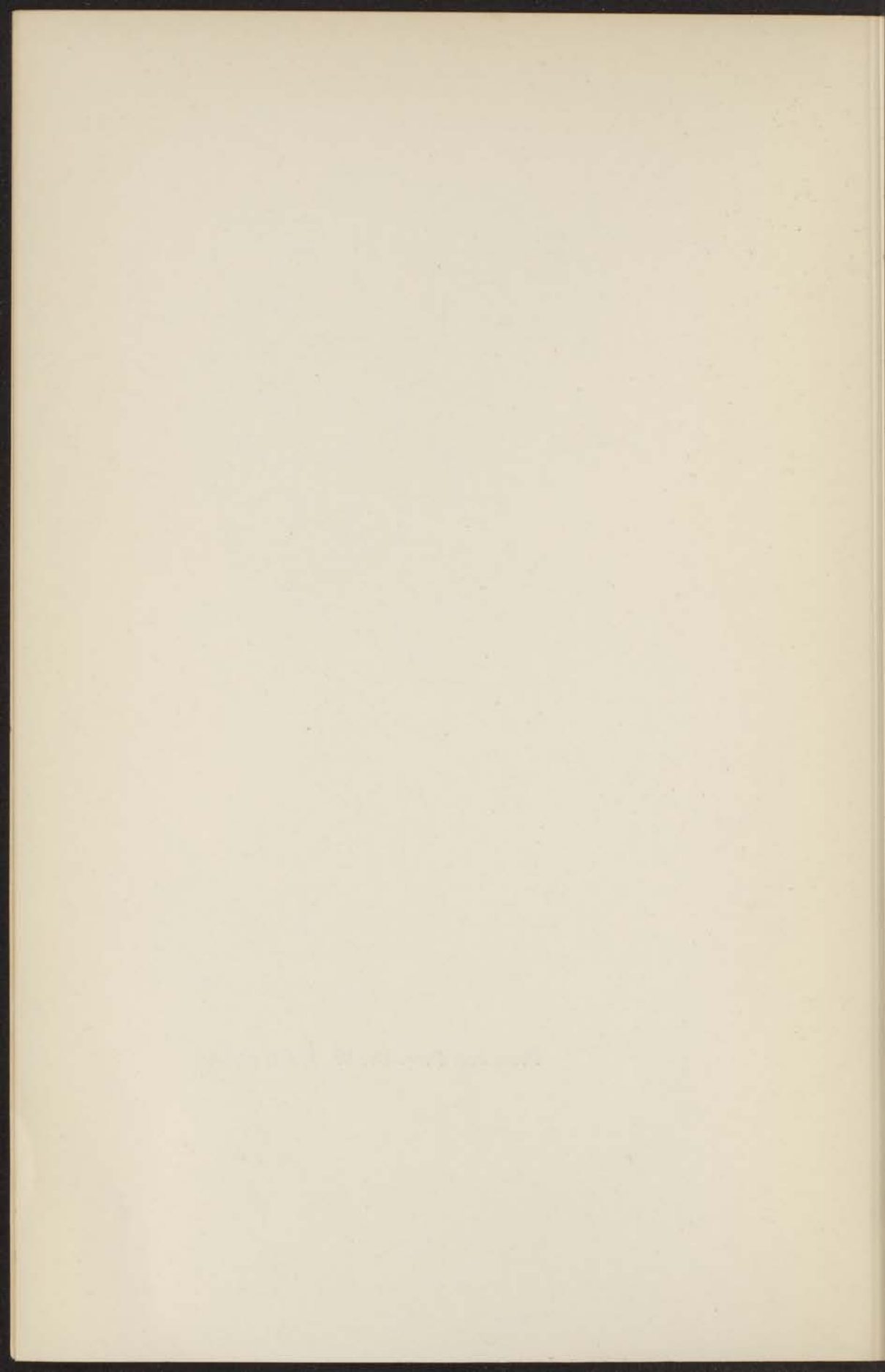
NEW YORK: PUBLISHED BY
JOHN H. COOPER

PRINTED BY
JOHN H. COOPER

Aan mijn Ouders

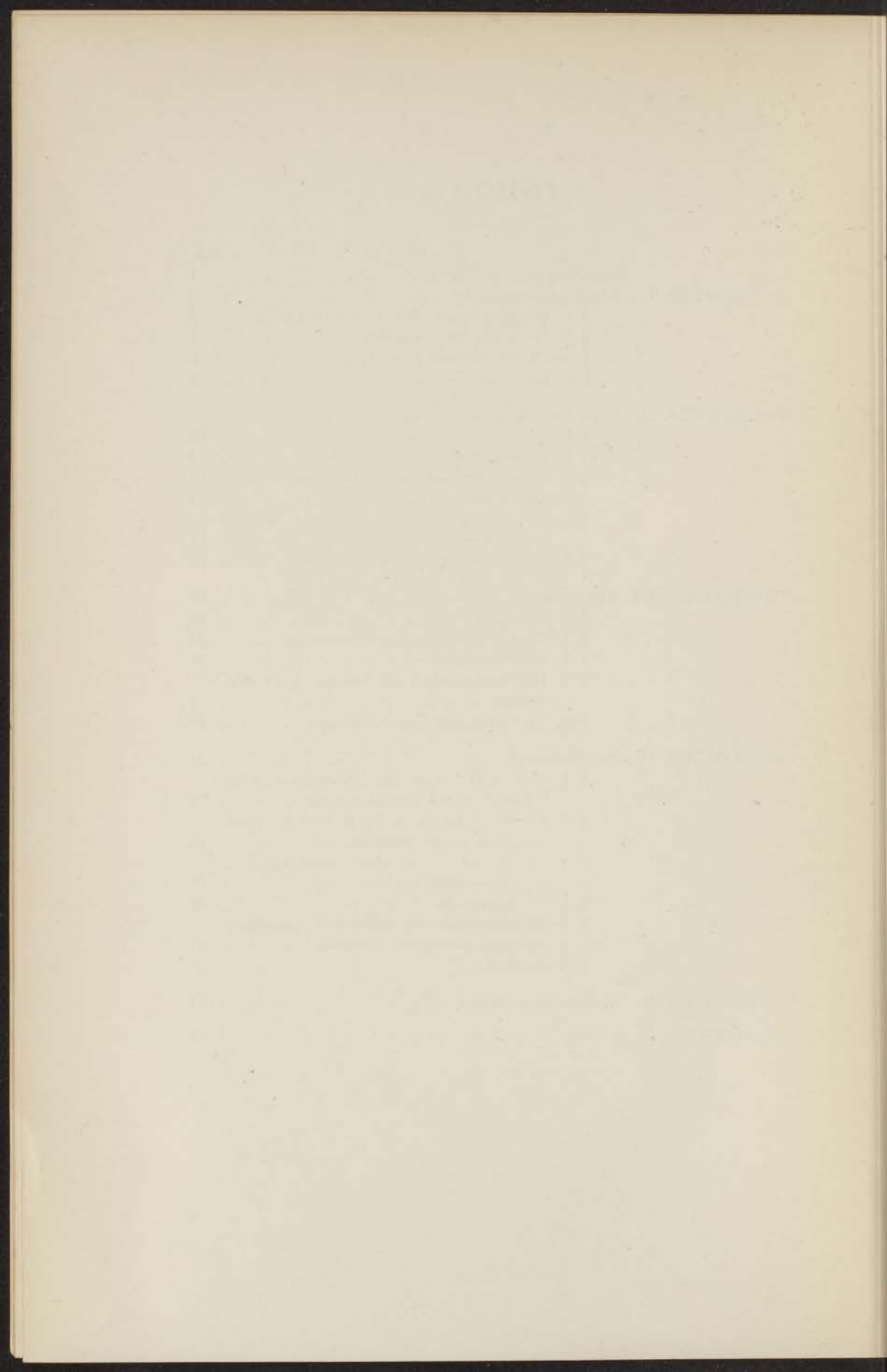


Promotor: Prof. Dr. W. J. DE HAAS



INHOUD

	BLZ.
Inleiding	1
HOOFDSTUK I. Algemeen overzicht	3
§ 1. Roostertrillingen. Het elastische spectrum	3
§ 2. Overzicht der vroegere metingen	4
§ 3. De theorie van DEBIJE	6
§ 4. Nieuwere theorieën	8
HOOFDSTUK II. Experimenteele methoden	10
§ 1. Inleiding	10
§ 2. Constructievoorwaarden	13
§ 3. Beschrijving van het toestel voor kwarts	14
§ 4. De meetmethode	16
§ 5. De bepaling van de energiestroom. De elektrische weerstandsmeting	18
§ 6. De berekening van de warmteweerstand	20
HOOFDSTUK III. Apparatuur	22
§ 1. Opstelling	22
§ 2. De vervaardiging der thermometers	23
§ 3. Afsluitmethoden	25
§ 4. Het warmtecontact. De bevestiging der zoutstaafjes	26
§ 5. De bevestiging van het diamant	29
HOOFDSTUK IV. De metingen	31
§ 1. Kwarts // aan de as. Onderzoek naar de betrouwbaarheid der apparatuur	31
§ 2. Kwarts \perp op de as. De invloed der staafdoorsnede op de weerstand	36
§ 3. De invloed van temperatuurverhooging op de warmteweerstand	41
§ 4. Kaliumbromide	43
§ 5. Kaliumchloride. De invloed der staafdoorsnede op de warmteweerstand	45
§ 6. Diamant	50
HOOFDSTUK V. Slotbeschouwingen	55
SUMMARY	62



INLEIDING.

Een bevredigende beschrijving van de vaste agregatietoestand der materie kon eerst door middel van de atomistische opvatting gegeven worden. Dit geldt vooral voor die eigenschappen der stof welke zich door een eenvoudige sommatie over alle elementaire deeltjes laten weergeven.

Niet altijd is dit mogelijk. Juist de beantwoording der vragen, welke verband houden met de onderlinge wisselwerking der atomen, brengt groote moeilijkheden met zich mede. Een dezer problemen bestaat in de energie-overdracht tusschen de elementaire deeltjes, welke tot uiting komt in de grootte van het geleidingsvermogen voor warmte.

De warmtegeleiding der vaste stof wordt ten deele behandeld door de electronentheorie, daar bij metalen het geleidingsvermogen der aanwezige vrije electronen verreweg het grootst is. Echter is de invloed van het metaalrooster op de geleiding niet te verwaarloozen, daar het in de eerste plaats zelf geleidt, en bovendien door de wisselwerking met de electronen, op het geleidingsvermogen hiervan een aanzienlijke invloed heeft.

Het mechanisme der roostergeleiding is nu geheel anders dan dat der electronengeleiding, daar in het eerste geval de deeltjes aan een evenwichtstoestand gebonden zijn. Het warmtetransport bestaat dan uit energie-overdracht door middel van roostertrillingen. Men kan n.l. alleen in het geval van een beweging der atomen een warmtetransport verwachten; slechts dan is een energie-overdracht tusschen de atomen mogelijk. De roostertrillingen veroorzaken in het kristal loopende elastische golven, welke de energie transporteerden. Het is duidelijk, dat juist deze roostergeleiding theoretisch van groot belang is, daar zij alleen afhankelijk is van de aard en de binding der atomen in het rooster.

De roostergeleiding kan men slechts aan electrisch isoleerende kristallen goed bestudeeren, daar in dat geval de vrije electronen ontbreken.

Het was dan ook het denkbeeld van DE HAAS, naar het warmtegeleidingsvermogen van electrische isolatoren een nader onderzoek in te stellen. Het was van belang dit onderzoek voornamelijk bij de

laagste temperaturen te verrichten. Bij hooge temperatuur is de warmtebeweging van het rooster groot, zoodat de elastische golven op hun weg sterk gestoord worden. Bij lage temperaturen neemt deze beweging af, waardoor de storingen minder worden.

Bovendien wees de theorie der warmtegeleiding in kristallen op het bestaan van een oneindig groot geleidingsvermogen bij het absolute nulpunt. Daar experimenteele gegevens reeds een sterke toename van het geleidingsvermogen bij dalende temperatuur hadden getoond, scheen dit niet onmogelijk. Met het oog hierop was het nu gewenscht door metingen bij zoo laag mogelijke temperatuur daarover zekerheid te verkrijgen.

Het bovengenoemde experimenteele materiaal bij lage temperaturen is voor het meerendeel afkomstig van EUCKEN, en vergeleken met de bestaande literatuur over metaalwarmtegeleiding buitengewoon schaarsch. De oorzaak hiervan ligt in het bestaan van meettechnische moeilijkheden, vooral wat betreft het maken van een goed warmtecontact tusschen het te onderzoeken kristalstaafje en de meetapparatuur. Het sterkst doen deze bezwaren zich juist bij lage temperatuur gelden. Het aanpassen der methode aan de eisch bij lage temperaturen nog met voldoende precisie de weerstand van verschillende stoffen te kunnen bepalen, was dan ook voor dit onderzoek een essentieel punt.

Van theoretisch standpunt bezien, kan men opmerken dat de atoomconfiguraties in het kristalrooster voor de meeste stoffen nauwkeurig bekend zijn, terwijl men ook over gegevens van intra-atomaire krachten beschikt. Het schijnt dus mogelijk, met een zekere benadering te kunnen voorspellen, welke invloed de beweging van één atoom of ion op zijn naburige heeft. Een theorie der roostertrillingen is dan ook door BORN gegeven; door hem en anderen verder uitgewerkt. Door PEIERLS is zij quantumtheoretisch op het probleem der warmtegeleiding toegepast.

De langdurigheid der experimenten was oorzaak, dat geen volledigheid betracht kon worden. De metingen moesten beperkt blijven tot het onderzoeken van enkele stoffen. Hierop is naar JACOB van toepassing . . . „Die Messung der Wärmeleitfähigkeit eines Stabes auf 1 % aber ist eine Aufgabe, die höchstens in vorzüglich eingerichteten Instituten mit groszem Aufwand von Zeit und wissenschaftlichen Apparaten gelegentlich gelungen sein mag.”

HOOFDSTUK I.

Algemeen overzicht.

§ 1. Roostertrillingen. *Het elastische spectrum.*

Bij de beantwoording der vraag, welke trillingstoestanden in een driedimensionaal puntrooster mogelijk zijn, blijkt het van belang de eigentrillingen van het rooster te kennen, daar iedere trillingsvorm uit de eigenfrequenties opgebouwd te denken is.

Berekeningen over de mogelijke trillingen van het rooster werden het eerst door BORN¹⁾ gegeven, (zie hiervoor Handb. d. Phys. Bd. 24 (2) 1933. Dynamische Gittertheorie d. Kristalle, blz. 638), echter al eerder door BORN en KÁRMÁN²⁾ voor een ééndimensionaal kristal uitgevoerd. De eigenaardige verschillen tusschen de mogelijke trillingsvormen zijn aan dit laatste model reeds duidelijk te zien.

Men stelle zich een oneindig lange keten atomen voor, waarvan de massa's afwisselend m en M zijn, en die op een onderlinge afstand a geplaatst zijn. De bindingskrachten tusschen de atomen nemen wij harmonisch aan, zoodat de teruggedrijvende kracht evenredig met de afstandsverandering van twee deeltjes is (evenredigheidsconstante α). Wij kunnen nu naar de trillingswijzen van dit model vragen.

Indien de frequentie ν en de golflengte λ is, kan men afleiden dat

$$\nu^2 = \frac{\alpha}{4\pi^2 m M} \left\{ m + M \pm \sqrt{m^2 + M^2 + 2 m M \cos \frac{2 a \pi}{\lambda}} \right\}.$$

Deze formule levert voor ν als functie van λ beschouwd, twee takken op, naar gelang de keuze van het teeken van de wortelvorm.³⁾ Het negatieve teeken geeft de acoustische of elastische tak, het positieve teeken de optische tak. De beteekenis dezer namen wordt begrijpelijk in het geval van zeer lange golven (grensgeval $\lambda = \infty$).

¹⁾ M. BORN. Atomtheorie des festen Zustandes. Encycl. d. Math. Wiss. V. deel III. 574.

²⁾ M. BORN u. TH. V. KÁRMÁN. Phys. Zs. Bd. 13. 279. 1912.

³⁾ CL. SCHÄFER und F. MATOSSI. Das Ultrarote Spectrum, blz. 285.

Bij de elastische tak wordt dan $v = 0$. Wij hebben dan met een gewone golfbeweging in het rooster te maken; in het transversale geval liggen dan binnen een halve golflengte de beide soorten atomen aan een zelfde kant der nullijn.

Bij de optische tak wordt de grensfrequentie voor $\lambda = \infty$ niet gelijk nul. Het rooster der m atomen trilt dan als een star geheel tegen dat der M atomen, zoodat transversaal gedacht, de m en de M atomen aan weerskanten der nullijn liggen. Indien de atomen m en M tegengestelde elektrische ladingen bezitten (ionentralie), kan deze tak vaak optisch geactiveerd worden. De grensfrequenties worden nu met de eigentrillingen geïdentificeerd.

Uit het voorgaande blijkt, dat het elastische spectrum slechts vertakt is, indien de atomen verschillende massa hebben.

Voor een driedimensionaal rooster is de berekening ingewikkelder. Wij willen slechts de uitkomsten weergeven. Indien men een periodiek rooster van N roosterpunten heeft, waarin p atomen per elementaircel zijn, bestaat het elastische spectrum uit $3N$ eigenfrequenties, welke als grensfrequenties over $3p$ takken verdeeld zijn. Van deze takken zijn er drie acoustische met een grensfrequentie nul, zoodat er $3p-3$ optische takken overblijven. Door symmetrie-eigenschappen der kristallen wordt dit aantal vaak verkleind. Voor een meer algemeene behandeling verwijzen wij naar de dissertatie van C. J. BRESTER. 1923.

§ 2. *Overzicht der vroegere metingen.*

Wat betreft de resultaten der warmtegeleidingsmetingen bij kamertemperatuur, willen wij naar Handb. d. Phys. deel XI, 1926, blz. 94 verwijzen (zie ook hoofdstuk II). Eerst door metingen van EUCKEN¹⁾ is de invloed der temperatuur op het geleidingsvermogen nagegaan. In het kort samengevat zijn de resultaten als volgt:

a. De warmteweerstand²⁾ is des te kleiner, naarmate het kristal minder atomen per cel bevat. Voor stoffen met een ingewikkelde structuur zal het elastische spectrum gecompliceerd zijn.

Zooals nader blijken zal, wordt de warmteweerstand door de mate van strooïing der elastische golven bepaald; bij een ingewikkeld

¹⁾ A. EUCKEN. *Annalen d. Phys.* **34**. 185. 1911.

²⁾ Definitie Hoofdstuk II.

elastisch spectrum zou de strooiing door de onderlinge beïnvloeding der golven sterk kunnen toenemen.

b. De warmte weerstand van kristallen neemt ongeveer evenredig met de absolute temperatuur toe. Men kan dit uitdrukken door

$$w = AT + B$$

waarin A en B constanten zijn en B meestal zeer klein is. Voor polykristallijne stoffen is de temperatuurafhankelijkheid iets geringer, wat door overgangsweerstanden tusschen de verschillende kristalieten veroorzaakt kan worden.

c. Stoffen die een hooger smeltpunt bezitten, vertoonen een grootere geleidbaarheid bij kamertemperatuur. Bij het smeltpunt heeft de warmte weerstand ongeveer een constante waarde.

d. Voor amorphe stoffen is de temperatuurafhankelijkheid van het geleidingsvermogen dezelfde als die der soortelijke warmte.

Metingen in vloeibare waterstof werden door EUCKEN¹⁾ verricht in 1911, waaruit bleek, dat de warmte weerstand van sylvien (KCl) en bergkristal (SiO_2) in overeenstemming met het onder b genoemde, nog sterk afgenomen was.

Een verdere daling beneden 20°K leek waarschijnlijk. De afname van de weerstand tot 20°K toe, was tegengesteld aan de verwachting van EUCKEN. Deze merkte op, dat bij lage temperatuur de bewegingsenergie der atomen gering is, waardoor men zou kunnen verwachten, dat de warmte-overdracht van atoom op atoom bemoeilijkt zal worden, zoodat de weerstand bij lage temperatuur een toename zou kunnen vertoonen. Ook bij diamant, waarvan de atomen bij 20°K reeds nagenoeg geheel in rust zijn, werd dit echter niet waargenomen. Zie hierover verder hoofdstuk V.

De eigenaardige regelmatigheid van de warmte weerstand in het systeem der alkalihalogenen bleek uit latere metingen van EUCKEN en KUHN²⁾. Voor de stoffen, waarvan het alkali- en het halogeenion ongeveer hetzelfde atoomgewicht hebben, vertoont het geleidingsvermogen een maximumwaarde. In dit geval is de splitsing van het elastische spectrum ook slechts gering, waardoor de onderlinge sto-

¹⁾ A. EUCKEN. Phys. Zs. 12. 1005. 1911.

²⁾ A. EUCKEN und G. KUHN. Zs. Phys. Chem. 134. 193. 1928. Zie ook Leipziger Vorträge, Quantentheorie und Chemie 1928.

ring der golven kleiner wordt. Wat betreft de invloed van verontreinigingen, het korrelgrootte-effect, en de mengkristalvorming benevens het verband tusschen weerstand en hardheid van het materiaal, willen wij naar het betreffende artikel verwijzen.

§ 3. *De theorie van DEBIJE.*

Een eerste theorie over de roosterwarmtegeleiding is door DEBIJE¹⁾ gegeven, welke in groote trekken de bovengenoemde verschijnselen kon verklaren.

DEBIJE gaat uit van het standpunt, dat slechts dan van een warmte-weerstand gesproken kan worden, indien de elastische golven op hun weg gestrooid worden. Deze strooiing kan veroorzaakt worden door een onregelmatige ligging der atomen (ook door vreemde atomen) ofwel door de warmtebeweging van het rooster zelf.

Indien de golven zich ongestoord zouden voortplanten, stel b.v. platte golven in de lengterichting van het staafje, dan zou in twee opeenvolgende punten hiervan de toestand dezelfde zijn, m.a.w. er bestaat geen temperatuurgradiënt. Daar de warmtestroom ongelijk nul is, beteekent dit een oneindig groot warmtegeleidingsvermogen.

Men stelle zich een kristal voor, waarvan de atomen door krachten, welke lineaire functies der uitwijkingen van alle atomen uit hun evenwichtsstand zijn, naar deze evenwichtsstand teruggedreven worden (harmonische model). De elastische golven in dit model zijn onderling volkomen onafhankelijk. Daar geen wederzijdsche storing bestaat, planten de golven zich onverzwakt voort, waaruit volgt, dat het harmonische model een oneindig groot warmtegeleidingsvermogen bezit.

Dit resultaat werd door SCHRÖDINGER²⁾ ontkend, door ORNSTEIN en ZERNIKE³⁾ naderhand echter bevestigd. Slechts een model, waarin men de kwadratische termen in de bewegingsvergelijkingen, d.w.z. de derdegraads termen in de potentieele energie, mee beschouwt, kan een warmteweerstand ongelijk nul opleveren. DEBIJE ziet echter verder van atomistische opvattingen af, en voert naar analogie met gasen een vrije weglengte l der elastische golven in. Indien de golven

¹⁾ P. DEBIJE. Vorträge über die kinetische Theorie der Materie. Leipzig u. Berlin 1914.

²⁾ E. SCHRÖDINGER. Ann. d. Phys. **44**. 916. 1914.

³⁾ L. S. ORNSTEIN en F. ZERNIKE. Proc. Acad. Amst. **19**. 1295. 1916.

met stralingsintensiteit K op hun weg gestrooid worden, zal het energieverlies dK over de afstand ds dus evenredig zijn met K en met ds . De hierbij optredende evenredigheidsconstante zij $\frac{1}{l}$. Dan is

$$dK = -K \frac{ds}{l}.$$

Hieruit volgt

$$K = K_0 e^{-\frac{s}{l}}.$$

Wanneer de golven de afstand $s = l$ doorloopen hebben, is de energie tot het e gedeelte van de oorspronkelijke energie verminderd, waarmee de beteekenis van l duidelijk is. Bij het harmonische model is de weglengte der elastische golven dus oneindig groot.

Ten einde de warmteweerstand te berekenen, beschouwt DEBIJE de energie welke per cm^3 verstrooid wordt. Wanneer men een temperatuurgradiënt in de richting der x as aanneemt, zal deze energie een veranderlijke functie der plaats zijn. Vervolgens kan men de x component der stroostraling, welke het beschouwde volume-element door een cm^2 loodrecht op de x as, stuurt, berekenen. Integratie over de geheele ruimte geeft de warmtestroom in de x richting. De uitkomst der berekening geeft voor het geleidingsvermogen λ ,

$$\lambda = \frac{\rho q}{4} cl. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Hierin is ρ de dichtheid, c de soortelijke warmte, en q de voortplantingssnelheid der golven. Bij amorphe stoffen is l onafhankelijk van de temperatuur, daar de grootte van l in dat geval door de onregelmatige ligging der atomen bepaald wordt. λ volgt dan het temperatuurverloop van c .

Tot $T = 0,5 \Theta$ toe, is de soortelijke warmte vrijwel onafhankelijk van de temperatuur. In dat temperatuurgebied zal λ volgens (1) op dezelfde wijze als l van de temperatuur afhangen.

De berekening van de temperatuurafhankelijkheid van l volgens DEBIJE is minder streng dan de afleiding van (1). Wanneer in een elastisch medium golven loopen, (warmtebeweging van het rooster),

zullen deze plaatselijke dichtheidsveranderingen ten gevolge hebben. De invloed dezer dichtheidsvariatiën op de elastische golven, kan geschat worden, door overal in het kristal een gemiddelde, dus statische, dichtheidsverandering aan te nemen. De strooiing der golven op de gedeformeerde plaatsen van het lichaam is nu gemakkelijk aan te geven, waaruit de grootte van l volgt. Men vindt

$$l = \frac{C}{T}, \dots \dots \dots (2)$$

waarin C van de compressibiliteit, de golflengte, en de dichtheid afhangt.

De combinatie van (1) en (2) geeft $\lambda \sim \frac{1}{T}$ of $w \sim T$, wat met de experimenten in overeenstemming is. De grootte van de berekende specifieke warmteweerstand verschilde echter aanzienlijk met de waarden, welke uit de metingen van EUCKEN en KUHN (1928) volgden.

Op de theorie van DEBIJE is door ORNSTEIN en ZERNIKE kritiek geleverd. DEBIJE beschouwt n.l. statische deformaties van het rooster, terwijl deze toch veroorzaakt worden door de elastische golven zelf. In werkelijkheid planten de deformaties zich met dezelfde snelheid als de golfbeweging voort. Bovendien vonden zij voor de dichtheidsveranderingen kleinere waarden met een andere temperatuurafhankelijkheid.

§ 4. *Nieuwere theorieën.*

V. KÁRMÁN¹⁾ schematiseerde het kristalrooster tot een systeem van twee gekoppelde oscillatoren. De wisselwerking hiertusschen werd quantummechanisch nagegaan. Energie-overdracht van het eene deeltje op het andere zou slechts dan plaats vinden, wanneer hun energieën één quant $h\nu$ verschilden.

Dit werd door PEIERLS echter ontkend. De berekeningen van KÁRMÁN voeren tot een oneindig groote weerstand bij het absolute nulpunt. Uitbreiding der berekening tot meerdere deeltjes leverde bij lage temperaturen een betrekkelijk geringe restweerstand op.

Indien men als model weer het elastische continuum beschouwt,

¹⁾ TH. V. KÁRMÁN. Naturw. 17. 385. 1929.

en bij de berekeningen de tweede-graadstermen in de bewegingsvergelijkingen meeneemt, komt men toch tot een oneindig groot warmtegeleidingsvermogen. Het continuüm is dus onbruikbaar. Een atomistische theorie was noodzakelijk; deze werd in 1929 door PEIERLS ¹⁾ gegeven.²⁾ Hierin werd quantummechanisch de energieverdeeling over de elastische golven nagegaan, en onderzocht, wanneer zich een evenwicht hiertusschen in kan stellen. Voor een driedimensionaal puntrooster met hogere termen in de potentieele energie is dit steeds het geval. De berekening werd voor twee grensgevallen uitgevoerd.

Voor hogere temperaturen was het resultaat hetzelfde als in de theorie van DEBIJE, daar weer $w \sim T$ bleek te zijn. Bij lage temperaturen daarentegen zou de weerstand voor te stellen zijn door

$$w = a T^v e^{-\frac{\theta}{2T}} + b T (3)$$

waarin θ de DEBIJE-temperatuur van het materiaal is, en a , b en v constanten zijn. De eerste term stelt de weerstand van het ideale rooster voor, terwijl de term $\sim T$ de invloed der roosterstoringen weergeeft. Deze zullen dus bij lage temperaturen overheerschen.

Volgens (3) wordt de weerstand bij $T = 0^\circ \text{ K}$ gelijk nul. Daar bij dalende temperatuur de uitwijkingen der atomen uit hun evenwichtsstand afnemen, zullen de afwijkingen der bindingskrachten van de lineaire wet kleiner worden. In dat geval zou dus het werkelijke kristal bij lager wordende temperatuur een steeds betere benadering van het harmonische model worden. Verder willen wij wijzen op het artikel van BLACKMAN ³⁾, waarin getoond wordt, dat het optreden der maxima in het geleidingsvermogen van zouten van het NaCl type, met de theorie van PEIERLS in overeenstemming is.

1) R. PEIERLS. Ann. d. Phys. 3. 1055. 1929.

2) Hieraan gingen berekeningen van PAULI vooraf. Verh. d. D. Ges. 6. 10. 1925.

3) M. BLACKMAN. Phil. Mag. 19. 989. 1935.

HOOFDSTUK II.

Experimenteele methoden.

§ 1. *Inleiding.*

Onder het specifieke warmtegeleidingsvermogen van een stof verstaat men de verhouding van de energie i , welke per seconde en per oppervlakte-eenheid door een doorsnede stroomt, tot het temperatuurverval $\frac{dT}{dx}$ ter plaatse. Hierbij is aangenomen, dat de energiestroom de richting der x -as heeft. De warmtegeleidingscoëfficiënt λ wordt dus weergegeven door

$$\lambda = \frac{i}{\frac{dT}{dx}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Deze definitie van λ heeft alleen zin, wanneer de richting van de energiestroom met die van het temperatuurverval samenvalt, wat bij voor warmtegeleiding anisotrope stoffen voor een willekeurige richting meestal niet het geval is. De coëfficiënt λ draagt een tensorieel karakter, hetgeen juist bij gekristalliseerde stoffen uitkomt. Indien men de coördinaatassen in die richtingen legt, waarin de energiestroom wel dezelfde richting heeft als het temperatuurverval, kan men de drie hoofdwarmtegeleidingsgetallen $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ in de x -, y - en z -richting als volgt invoeren.

Stel, de warmtestroom i heeft in de asrichtingen de componenten i_1, i_2 en i_3 . Men heeft dan de vergelijkingen

$$\begin{aligned} i_1 &= \lambda_1 \frac{\partial T}{\partial x} + \mu_3 \frac{\partial T}{\partial y} - \mu_2 \frac{\partial T}{\partial z} \\ i_2 &= \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial y} + \mu_1 \frac{\partial T}{\partial z} - \mu_3 \frac{\partial T}{\partial x} \\ i_3 &= \lambda_3 \frac{\partial T}{\partial z} + \mu_2 \frac{\partial T}{\partial x} - \mu_1 \frac{\partial T}{\partial y}. \end{aligned}$$

De grootheden μ worden rotatie-warmtegeleidingsgetallen genoemd. Het bestaan van deze coëfficiënten heeft men echter nooit experimenteel aan kunnen toonen. In ieder geval zijn ze zeer klein.¹⁾ Wij willen steeds alle coëfficiënten μ gelijk nul stellen. De vergelijkingen gaan dan over in

$$i_1 = \lambda_1 \frac{\partial T}{\partial x} \quad i_2 = \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial y} \quad i_3 = \lambda_3 \frac{\partial T}{\partial z}.$$

Bij een gegeven temperatuurverdeling in het kristal kan men dus de richting en grootte van de energiestroom gemakkelijk berekenen. Meer gebruikelijk beschouwt men in plaats van het geleidingsvermogen de weerstand w , waaronder de reciproke waarde van het geleidingsvermogen verstaan wordt. Dus

$$w = \frac{dT}{dx} \cdot \frac{1}{i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Indien men de weerstand van een stof wil bepalen, is dus de kennis van het temperatuurverval, zoowel als van de energiestroom noodzakelijk. Daar men geen infinitesimaal temperatuurverschil dT kan meten, gebruikt men bij de berekening van de weerstand inplaats van (5),

$$w = \frac{1}{i} \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

waarin voor Δx de geheele lengte van het staafje genomen wordt, en ΔT het temperatuurverschil tusschen de uiteinden is.

Als T de laagste temperatuur van die der beide uiteinden van het staafje is, geldt de berekende weerstand voor de temperatuur $T + \frac{\Delta T}{2}$. Bij dit alles mag ΔT echter niet te groot genomen worden, (i klein), daar de weerstand in het algemeen sterk van de temperatuur afhangt. Een onderste grens voor de waarde van ΔT wordt gesteld door de nauwkeurigheid waarmee men ΔT wil bepalen. Daar de temperatuurbepaling bij lager wordende temperatuur steeds nauw-

1) W. VOIGT. Lehrbuch der Kristallphysik, blz. 369 en 402.

keuriger uitvoerbaar was, kon ΔT dan ook in dezelfde mate kleiner genomen worden, hetgeen de meetprecisie ten goede kwam.

In vloeibare zuurstof kon voor ΔT enkele graden genomen worden; in vloeibare waterstof werd meestal 0,5 graad genomen. Bij heliummetingen varieerde ΔT van slechts 0,04 graad tot ongeveer 0,2 graad. De nauwkeurigheid bedraagt dan ongeveer 1 %. Van groot belang is verder de zijdelingsche warmte-isolatie van het staafje, daar warmteverliezen door toevoerdraden, straling, en de omringende lucht gemakkelijk tot stand komen.

Het warmtelek door de toevoerdraden zal naderhand besproken worden. Het bezwaar van warmte-afvoer door de lucht heeft men wel trachten op te lossen door eerst de weerstand te meten in lucht, en daarna nog eens in een koolzuuratmosfeer.¹⁾ Wij hebben er de voorkeur aan gegeven, de ruimte rondom het staafje te evacueeren, zoodat in het geheel geen correctie meer aangebracht behoeft te worden. Deze methode is het eerst door SCHOTT²⁾ toegepast bij weerstandsmetingen met behulp van een stooklichaam, al eerder door MEISSNER³⁾ bij de methode van JAEGER en DIESSELHORST.

Correcties voor straling waren onnoodig, daar deze bij lage temperaturen verwaarloosbaar klein zijn.

De energie wordt meestal door middel van een stooklichaam, dat aan een uiteinde gesoldeerd is, aan het staafje toegevoerd. Hierin wordt electrisch een bekende hoeveelheid warmte per seconde ontwikkeld, welke aan het andere uiteinde van het staafje afgevoerd kan worden.

Het temperatuurverschil tusschen de uiteinden wordt gemeten met thermometers, welke eveneens hieraan bevestigd zijn. Deze thermometers kunnen zeer verschillend zijn, in het algemeen worden hiervoor thermo-elementen gebruikt, echter ook gasthermometers⁴⁾ en dampspanningsthermometers⁵⁾.

Niet-metallische kristallen kunnen niet gesoldeerd worden; het maken van een goed warmtecontact tusschen het staafje en de meet-

1) A. EUCKEN. Ann. d. Phys. **34**. 185. 1911.

2) R. SCHOTT. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**. 27. 1916.

3) W. MEISSNER. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**. 262. 1914.

4) W. J. DE HAAS en H. BREMMER. Comm. Leiden 214 d. Proc. Akad. Amst. **34**. 325. 1931.

5) W. J. DE HAAS en W. H. CAPEL. Comm. Leiden 231 d. Physica I. 725. 1934.

apparatuur, was dan ook een van de grootste experimenteele moeilijkheden. Hierover uitvoeriger in Hoofdstuk III.

§ 2. Constructievoorwaarden.

Wij willen ons beperken tot de methoden, welke gebruikt zijn voor de bepaling van de weerstand van niet-metallische kristallen. Onderzoekingen hierover zijn het eerst bij kamertemperatuur verricht. DE SÉNARMONT (1848)¹⁾ verhitte een kristalplaatje, dat van te voren met een laagje was bedekt was, op één punt. De rand van het gesmolten gebied in de stationnaire toestand is een isotherm (cirkel of ellips). Hieruit kan men de verhouding der warmtegeleidingsgetallen in verschillende richtingen bepalen. Uit de onderzoekingen van DE SÉNARMONT volgde, dat voor optisch één-assige kristallen in het drie-dimensionale geval het isothermisch oppervlak een omwentelings-ellipsoïde is, met de lange as meestal in de richting der hoofdas. Voor twee-assige kristallen is het isothermisch oppervlak een drie-assige ellipsoïde. De ellipsoïde assen zijn die richtingen, waarin energiestroom en temperatuurverval gelijk gericht zijn. Voor mono- en tri-kliene kristallen levert het onderzoek moeilijkheden op. Kristallen van het regulaire stelsel zijn voor warmtegeleiding isotroop, m.a.w. het isothermisch oppervlak is dan bolvormig.

JANNETAZ²⁾, VOIGT³⁾ en RÖNTGEN⁴⁾ brachten in de practische uitvoering van de methode DE SÉNARMONT verbeteringen aan. Een meer absolute bepaling van λ geschiedde door TUCHSCHMID⁵⁾, daar bij deze metingen de temperatuurgradiënt in het plaatje met behulp van een thermo-element bepaald kon worden. Daar een stooklichaam ontbrak, kon echter alleen met een niet-stationnaire toestand gewerkt worden. De warmtetoevoer door middel van een stooklichaam is het eerst door LEES⁶⁾ toegepast. Een overzicht der oude methoden vindt men in Encykl. d. Math. Wiss. V (1). blz. 212.

EUCKEN heeft het eerst systematische onderzoekingen verricht bij lage temperaturen. De resultaten hiervan zijn reeds besproken in

1) H. DE SÉNARMONT. Pogg. Ann. Bd. 74. 190. en Bd. 75. 50 en 482.

2) E. JANNETAZ. Ann. de Chim. et de Phys. T. Bd. 29. 5. 1873.

3) W. VOIGT. Wied. Ann. Bd. 60. 350. 1897. Zie ook Bd. 62. 95. en Bd. 67. 132.

4) RÖNTGEN. Pogg. Ann. Bd. 151. 603. 1874.

5) A. TUCHSCHMID. Diss. Zürich 1883, Beibl. Bd. 8. 490. 1884.

6) CH. H. LEES. Phil. Trans. Bd. 191 A. 399. 1898.

Hoofdstuk I. Het principe van de door hem gevolgde methode bestond hierin, dat het te onderzoeken kristalplaatje tusschen twee koperen platen ingeklemd werd (éénplaatmethode).

De bovenste plaat was aan een stooklichaam bevestigd, de onderste werd gekoeld. De temperaturen van beide platen werden met behulp van thermo-elementen bepaald. Deze methode heeft echter het nadeel dat men de overgangsweerstanden van de koperen platen op het kristal meebepaalt. EUCKEN en KUHN hebben dan ook bij latere metingen ¹⁾ de thermo-elementen in boringen in het kristal zelf ingevoerd, waardoor dit bezwaar opgeheven wordt. Ook veroorzaakt het sterk klemmen van betrekkelijk broze kristallen storingen in het rooster, wat van invloed op de warmteweerstand kan zijn. De metingen van EUCKEN zijn voortgezet tot 20 ° K, bij nog lagere temperaturen zou de precisie te gering geworden zijn.

Bij het zoeken naar een methode voor het meten van kristallen moest dus op de volgende punten gelet worden:

- 1e. De invloed van overgangsweerstanden te vermijden.
- 2e. De kristallen zonder klemmen, zoo spanningsvrij mogelijk te monteeren.
- 3e. Een behoorlijk warmtecontact met het kristal tot stand te brengen.
- 4e. Een nauwkeurige temperatuurbepaling bij lage temperatuur mogelijk te maken.

§ 3. *Beschrijving van het toestel voor kwarts.*

Ten einde de warmteweerstand van een isolator bij lage temperaturen te kunnen bepalen, werd een kort cylindertje van kwarts geslepen. Geprobeerd werd de methode te volgen, welke door DE HAAS en BREMMER gebruikt is bij de weerstandsbeplating van lood en tin ²⁾, daar deze een nauwkeurige temperatuurmeting bij lage temperatuur mogelijk maakt. Hierbij wordt het staafje aan één kant aan een gas-thermometerreservoir gesoldeerd, terwijl de andere kant gekoeld wordt.

Om het staafje te kunnen soldeeren, was het noodig de beide eind-

¹⁾ A. EUCKEN und G. KUHN. Zs. Phys. Chem. **134**. 193. 1928.

²⁾ W. J. DE HAAS and H. BREMMER. Comm. Leiden 214 d, Proc. Akad. Amst. **34**. 325. 1931.

vlakjes met een laagje metaal te bedekken. Dit bleek door bespuiting met vloeibaar metaal (Schoops procédé) niet mogelijk. Veel beter voldeed platinakathodeverstuving. De platinalaagjes werden verkoperd, en het geheel in het toestel gemonteerd.

De metingen leverden echter een te groote soortelijke weerstand op, bovendien had de temperatuurcoëfficiënt van de weerstand het verkeerde teeken. Dit alles werd door te groote overgangsweerstanden bij de soldeerplaatsen veroorzaakt, daar deze meegemeten werden.

De methode met de gasthermometer werd nu verlaten, en een andere methode gevolgd.

Zooals bekend, kan men behalve de gasthermometers in het temperatuurgebied van vloeibaar helium, zeer goed phosphorbronsweerstand als thermometer gebruiken. De elektrische weerstand van dergelijke draadjes is vaak zeer temperatuurafhankelijk. De procentueele val van phosphorbrons hangt af van de samenstelling en behandeling; de door ons gebruikte vielen in het heliumgebied vrijwel lineair van 7 tot circa 5Ω .

Daar looddraad in vloeibare waterstof en zuurstof een goede thermometer is, werd een phosphorbronsdraad, waaraan een looddraad van aanzienlijke weerstand gesoldeerd was, op een koperen houdertje gewikkeld. Zodoende werd een thermometer verkregen, welke in het geheele temperatuurgebied zeer gevoelig was ¹⁾. Schematisch was het toestel als volgt ingericht (fig. 1).

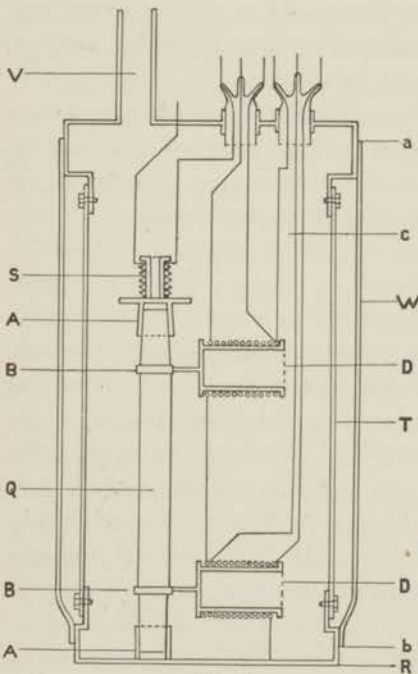


Fig. 1.

¹⁾ Weerstandsthermetrie bij warmtegeleiding is het eerst toegepast door C. W. LEES. Phil. Trans. Royal Soc. London. A 208. 381. 1908.

Een rond kwartsstaafje van drie mm diameter werd evenwijdig aan de as uit een groot kristal geslepen. De uiteinden hiervan werden konisch geslepen. Op deze uiteinden werden vier eveneens konische ringetjes *A* en *B* gedrukt. De ringetjes *B* werden aan de thermometers *D* gesoldeerd, de ringetjes *A* aan het stooklichaam *S* en aan de bodem *R* van het apparaat. Deze bodem was van rood koper, en met drie stangen *T* aan de bovenkant van het toestel bevestigd.

Ten einde het geheele apparaat af te kunnen sluiten, kon om het toestel een holle ronde cylinder *W* geschoven worden. Dit ging gemakkelijk, daar de bodem *R* wat kleiner was dan het bovenstuk. Vervolgens werden de naden bij *a* en *b* met WOOD's metaal dichtgesoldeerd, waarna het toestel door de nieuwzilveren buis *V* geëvacueerd werd. Voor het meten van de weerstand van de thermometers en het inzetten van de stroom in het stooklichaam, waren toevoerdraden *c* noodig, welke door middel van in glas gesmolten platinadraden geïsoleerd uit het toestel gevoerd werden.

De lage temperaturen werden verkregen door het geheel in een bad van vloeibaar helium, vloeibare waterstof, zuurstof of stikstof te plaatsen. Door de dampdruk hiervan te reduceeren, kon bij iedere vloeistof een zeker temperatuurgebied doorloopen worden.

§ 4. *De meetmethode.*

a. Het calibreeren der thermometers.

De ijking der lood-phosphorbronsweerstanden geschiedde bij waterstof- en heliummetingen zonder moeite, daar de thermometers dan betrekkelijk snel de temperatuur van het bad aannamen. De temperatuur hiervan werd bepaald door middel van de dampdruk (bij heliummetingen), of door middel van een platinaweerstandsthermometer (bij waterstof en zuurstof). Men verricht de calibratie door bij iedere temperatuur de weerstand der beide thermometers te meten. In vloeibare zuurstof duurde de instelling in het algemeen te lang; in dat geval werd met behulp van een vultoestel (Hoofdstuk III § 1) een geringe hoeveelheid heliumgas in de bus *W* ingelaten, wat de insteltijd aanzienlijk bekortte. Door de druk in de cryostaat telkens te verlagen, kon een volledige weerstand-temperatuurkromme opgenomen worden. Bij de meting van de weerstand van het staafje werd de gasvulling weer weggepompt. Het bleek wenschelijk de thermometers bij iedere meting opnieuw te calibreeren.

b. Het meten van de warmteweerstand.

Om de weerstand van het staafje te bepalen, werd in het stooklichaam *S* een stroom ingezet. De hierdoor in *S* ontwikkelde warmte kon (afgezien van de toevoerdraden *c*) alleen door het staafje naar het bad wegvloeien. De warmtestroom veroorzaakte in het staafje een temperatuurgradiënt, waardoor de thermometers *D* op verschillende temperatuur kwamen. De weerstanden der beide thermometers werden gemeten, wanneer de toestand stationnair geworden was.

De instelling verliep zeer snel, bij waterstof- en heliummetingen in het algemeen binnen de minuut. In vloeibare zuurstof varieerde de insteltijd van 20 tot 50 minuten.

Uit de gemeten weerstanden konden nu de temperaturen der thermometers, en daarmee weer de weerstand van het staafje berekend worden. Zie hiervoor § 6.

Zooals gezegd in § 2, was het noodzakelijk dat de overgangsweerstanden naar het kwartskristal geen invloed hadden op de uitkomst der metingen. De eliminatie der overgangsweerstanden is slechts mogelijk, wanneer de temperatuur van twee plaatsen op het staafje en niet de temperatuur van het stooklichaam en de bodem der bus bepaald wordt. De overgangsweerstanden naar het stooklichaam en de bodem vallen dan buiten het te meten gedeelte, zoodat deze niet storen.

In verband hiermee is het noodig, dat de thermometers *D* inderdaad de temperatuur aannemen van de plaats waar zij op het staafje bevestigd zijn. Dit is alleen dan het geval, wanneer de overgangsweerstand van het kwarts naar de thermometerdraad veel kleiner is dan de warmteweerstand van de toevoerdraden *c* naar de thermometers. Dat hieraan voldaan was, wordt nader besproken in hoofdstuk IV § 1. De grootte van de overgangsweerstand van het kwartsstaafje op de ringetjes *B*, kon gemakkelijk geschat worden, daar deze even groot was als de weerstand tusschen het kristal en de ringetjes *A*. Bij het inzetten van de stookstroom in *S* veroorzaakten deze laatste overgangsweerstanden n.l. temperatuursprongen tusschen de ringetjes *A* en het kristal. De temperatuur van het onderuiteinde van het staafje was dus hooger dan die van de bodem, dus de badtemperatuur.

Het temperatuurverschil tusschen de onderste thermometer en het bad was nu een maat voor de grootte van de overgangsweerstanden.

Ondanks het betrekkelijk losse verband tusschen de ringetjes en het kwarts bleek het warmtecontact koper-kwarts zeer behoorlijk te zijn. Dit was van veel belang, omdat in het tegenovergestelde geval reeds een tamelijk kleine energiestroom het onderuiteinde van het staafje op een te hooge temperatuur zou brengen. In dat geval zou men de warmteweerstand bij de laagste temperaturen alleen kunnen bepalen door de energiestroom zeer klein te nemen, waardoor de meting echter onnauwkeurig wordt. Om deze reden werd steeds naar zoo klein mogelijke overgangsweerstanden gestreefd. Bij de uitvoering van een meting werd meestal bij iedere temperatuur een calibratie- en een meetpunt genomen. Door bij de laagste badtemperatuur de stookstroom te verkleinen, konden nog enkele extra punten gemeten worden.

Vergrooting van de stookstroom maakte het mogelijk, het staafje zooveel op te warmen, dat een weerstand gemeten werd, welke bij een vorig calibratiepunt reeds bepaald was. Op deze wijze was het mogelijk, de door de wet van OHM verlangde evenredigheid van energiestroom en temperatuurverval tot de laagste temperaturen te toetsen. Beide bepalingen leverden steeds dezelfde waarde van de weerstand op, waaruit volgt, dat hieraan in alle opzichten voldaan blijft.

§ 5. *De bepaling van de energiestroom. De electrische weerstandsmeting.*

a. Het meten van de energiestroom.

Het stooklichaam bestond uit een hol koperen cylindertje, waaromheen een constantaandraad van 0,5 mm diameter gewikkeld was. Door middel van porceleinlak was de draad met het lichaam in warmtecontact gebracht. De weerstand bedroeg 200 tot 300 Ω . De twee toevoerdraden naar het stooklichaam bestonden eveneens uit constantaan, en hadden elk een weerstand van 6 Ω .

De methode voor het meten van de energiestroom was dezelfde als die door BREMMER¹⁾ werd toegepast.

Het stookspiraaltje *S* was geschakeld zooals in fig. 2 is aangegeven. *S* is opgenomen in de hoofdketen *ACB*, die zich bij de punten *P* en *Q* tot een tweede keten, de shuntketen, vertakt. In deze

¹⁾ H. BREMMER. Dissertatie.

laatste kring is een weerstandsbankje van 11000 Ω opgenomen. Zoo-

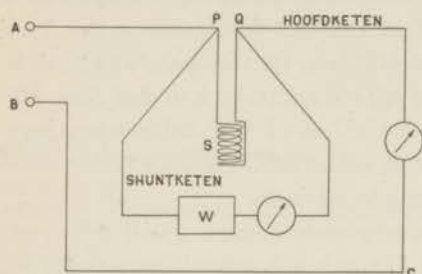


Fig. 2.

wel in hoofd- als in shuntketen was de stroomsterkte i_s respectievelijk i_{sh} door middel van een milliampèremeter te bepalen. Het spanningsverschil tussen A en B kon door middel van een potentiometer gevarieerd worden.

Als R de totale weerstand van de shuntketen is, wordt het potentiaalverschil tussen P en Q weergegeven door $\Delta V = i_{sh} \cdot R$. De stroom door S

heeft de sterkte $i_s = i_h - i_{sh}$. Men vindt voor de energie E (in Watts), welke per seconde in het stooklichaam ontwikkeld wordt.

$$E = i_s \cdot \Delta V = R \cdot i_{sh} \cdot (i_h - i_{sh}).$$

Een correctie voor de warmteontwikkeling in de twee toevoerdraden naar S dient te worden aangebracht, daar deze warmte gedeeltelijk naar het buitenbad afvloeit. Deze correctie bedroeg 2 tot 3 %.

b. De weerstandsmeting der thermometers.

De meetmethode bestond in de gewone weerstandsbepaling met behulp van een DIESSELHORST compensatiebank, waarbij een gevoelige ZERNIKE galvanometer opgesteld was. De twee thermometers waren (fig. 1) in serie geschakeld en van stroom en potentiaaldraden voorzien. Tezamen met een normaalweerstand waren zij opgenomen in de meetkring van de compensatie-opstelling. Beide thermometers werden dus door dezelfde meetstroom doorlopen. Dit heeft o.a. het voordeel, dat bij iedere weerstandsbepaling slechts éénmaal de normaalweerstand gemeten behoeft te worden.

De stroomsterkte in de meetkring bedroeg ongeveer 0,5 m.A. (hoofdstuk IV § 1). In de bankkring der opstelling werd de stroomsterkte nu zoo gekozen, dat er gecompenseerd was, als de weerstand in de bank bijna maximaal instond.

Bij iedere meting werd steeds in beide ketens de stroomsterkte gecommuteerd, ter eliminatie van eventueel optredende thermokrachten.

§ 6. *Berekening van de warmteweerstand.*

Uit de gemeten weerstanden der thermometers kan men de temperatuur en daarmee het temperatuurverschil ΔT op verschillende wijze berekenen. De keuze hangt af van het temperatuurgebied en van de grootte der temperatuurverschillen. In vloeibare zuurstof is de weerstand-temperatuurkromme vrijwel recht, en kan dus door een lineaire formule voorgesteld worden. Drie of vier calibratiepunten voor iedere thermometer zijn hiertoe voldoende. De onbekende temperaturen kan men met deze formule berekenen.

In vloeibare waterstof is de weerstandskromme zwak gebogen, zoodat een lineaire formule voor het geheele gebied onmogelijk is. Een goede methode bestaat in het op groote schaal teekenen van beide weerstandskrommen, waaruit zich de onbekende temperatuur laat aflezen. Indien de temperatuurverschillen echter klein worden, is de grafische methode niet nauwkeurig genoeg meer, daar de afleesprecisie niet grooter dan 0,005 graad is.

In dat geval kan men zich van de methode der lineaire interpolatie bedienen. De gemeten weerstanden liggen steeds tusschen twee calibratiepunten in. Deze worden gebruikt voor het opstellen van een lineaire formule waaruit de onbekende temperatuur te berekenen is. Hierbij maakt men wegens de kromming een kleine fout, welke echter voor beide thermometers ongeveer gelijk is, zoodat bij de berekening van ΔT deze eruit valt. De afstand der calibratiepunten bedroeg één graad of minder, bij grootere afstanden zouden de berekende temperatuurverschillen foutief kunnen worden. De op deze wijze verkregen waarden voor de weerstand vertoonden inderdaad een kleinere spreiding dan die welke met de grafische methode berekend waren.

Bij heliummetingen is de grafische methode een factor twee nauwkeuriger uit te voeren dan bij waterstofmetingen, echter waren de temperatuurverschillen dan meestal zoo klein, dat in het algemeen de methode der lineaire interpolatie gevolgd is. De heliummetingen waren meestal het nauwkeurigst, relatief verschilden de waarden van de weerstand vaak minder dan 0,5 %.

Voor de berekening van de specifieke weerstand moet men de dimensies van het staafje kennen. De meestal voorkomende kleine onzekerheid in de afmetingen van het staafje (lengte), is oorzaak dat de soortelijke weerstand wat minder nauwkeurig bekend is. De fout

hierin bedraagt ongeveer 2 %, bij enkele metingen (diamant) was deze grooter. Indien L de lengte van het staafje tusschen de twee thermometers voorstelt, gaat formule (6) over in

$$i = \frac{1}{w} \frac{\Delta T}{L}.$$

Daar E de energie-ontwikkeling per seconde is, kan men voor i schrijven $i = \frac{E}{O}$, wanneer O de doorsnede van het staafje voorstelt. Hieruit volgt.

$$w = \frac{O}{L} \frac{\Delta T}{E}.$$

De berekening van E is in § 5 gegeven. $\frac{\Delta T}{E} = W$ stelt de weerstand van het staafje tusschen de twee thermometers voor. De specifieke weerstand kan men nu berekenen volgens de formule

$$w = \frac{O}{L} W,$$

waarin $\frac{O}{L}$ de vormfactor genoemd wordt.

De platinathermometer was met behulp van een standaardthermometer geijkt.

HOOFDSTUK III.

Apparatuur.

§ 1. Opstelling.

In dit hoofdstuk zal de uitvoering der meetapparatuur besproken worden. In verband met de moeilijkheden, welke de metingen der verschillende stoffen met zich meebrachten, was het vaak noodig de apparatuur aan het materiaal aan te passen. Speciaal betreft dit het

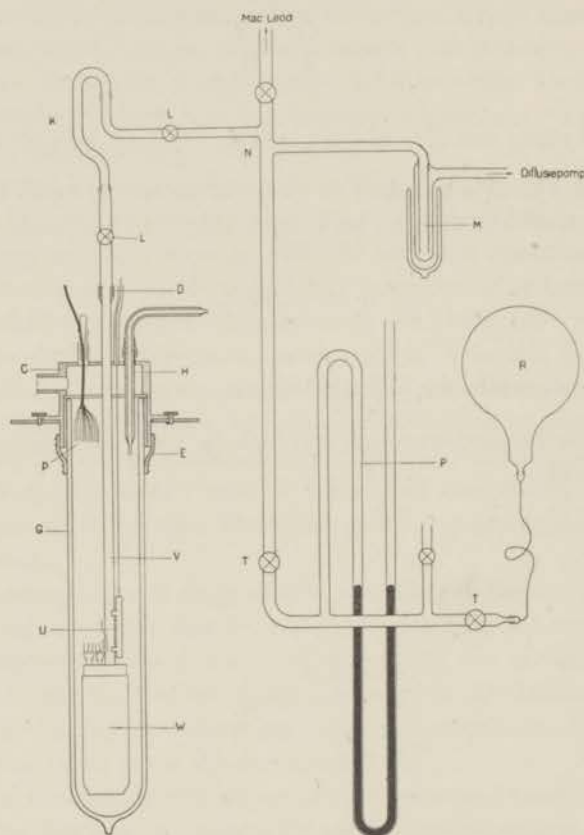


Fig. 3.
Cryostaatopstelling.

tot stand brengen van een goed warmtecontact met het staafje, terwijl dan de verdere opstelling ongewijzigd kon blijven.

Een algeheel overzicht der opstelling is in fig. 3 weergegeven. De bus *W* is het reeds in hoofdstuk II § 3 beschreven gedeelte der apparatuur, welke het te meten staafje bevatte. De buis *V* noodig voor het evacueeren van *W* was door de cryostaatkap *C* heengevoerd en bij *D* door middel van een tusschenstukje aan de glazen pompleiding vastgelakt. In de kap bevonden zich verder de geïsoleerde toevoerdraden *p*, voor de meetleidingen naar de bus *W* en de platina-thermometer. Deze laatste is niet in de figuur aangegeven. Het cryostaatglas *G* kon in de kap *C* geschoven worden. Een gummiband *E* maakte het op de gewone wijze mogelijk de cryostaatruimte luchtdicht af te sluiten.

De vloeistofvullingen vonden plaats door de glazen vultuit *H*. Een magnetisch gedreven roerderpompje *U* zorgde voor de circulatie van de vloeistof.

De glazen pompleiding zette zich naar boven toe voort tot een sluisje *K*, dat op twee slijpstukjes rustte, en aan weerszijden door de kranen *L* afgesloten kon worden. Het horizontale deel der leiding ging via de kwikvanger *M* naar de kwikdiffusiepomp, en had bij *N* aftakkingen naar de MAC LEOD manometer en naar het vultoestel *P*. Het sluisje *K* was van groote beteekenis bij de heliummetingen, daar het vloeibare helium niet ter plaatse in de cryostaat gebracht werd.

In dat geval werd het toestel geëvacueerd, de kranen *L* gesloten en het sluisje er afgehaald. Vervolgens werd het toestel getransporteerd en met helium gevuld. Door het sluisje weer op zijn plaats te brengen, te evacueeren en daarna de kraan naar het toestel te openen, werd de verbinding met de pomp weer tot stand gebracht. Het vultoestel *P* diende voor het brengen van kleine hoeveelheden heliumgas in de bus voor het bespoedigen van het temperatuurevenwicht bij de calibratie, en bestond uit een manometer met een glazen heliumreservoir *R*. Door middel van de kranen *T* kon het gas ingelaten worden.

§ 2. *De vervaardiging der thermometers.*

Het wikkelen der thermometers was een belangrijk onderdeel van het experimenteele werk, daar fouten in de methode gemakkelijk tot verkeerde resultaten kunnen voeren.

Met het doel thermometers te verkrijgen, welke weinig ruimte innamen, geen kortsluiting vertoonden en eenvoudig van constructie waren, werden verschillende thermometervormen en isolatiemiddelen geprobeerd. Het eerste model werd gebruikt bij de metingen van het dikke kwartsstaafje (hoofdstuk IV § 1). Het lichaam van de thermometer bestond uit een hol koperen cylindertje, 1 cm lang en 0,4 cm diameter, en was ter isolatie met een dun laagje celluloid overtrokken.

Op dit lichaam werd een cadmiumdraad van 0,05 mm met een weerstand van $10\ \Omega$ gewikkeld. Het warmtecontact werd verkregen door de draad daarna met celluloidoplossing te bestrijken.

Deze thermometer is alleen goed te gebruiken in het waterstofgebied of bij hoogere temperaturen, daar in vloeibaar helium de weerstandsverandering van cadmium te gering is.

Om in vloeibaar helium metingen te kunnen verrichten, werd een tweede model met looddraad bewikkeld waarin een stukje phosphorbronsdraad opgenomen was. Bij heliummetingen was het looddraad suprageleidend, zoodat alleen de weerstand van het phosphorbrons overbleef. In vloeibare waterstof en zuurstof bleef de weerstand van het phosphorbrons constant en diende juist het looddraad als thermometer.

Fig. 4 laat de definitieve vorm van de thermometer zien. De koperen huls was grooter dan bij het eerste model; 2 cm lang en 8 mm diameter, zoodat de draad er in één laag om heen gewikkeld kon worden. De huls werd geïsoleerd met een laagje bakeliet, dat goed gedroogd werd. Om de uiteinden werden twee geïsoleerde koperdraden r gewonden, die op één plek t blank geschuurd en vertind waren. De

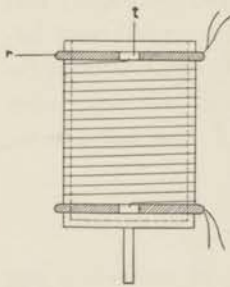


Fig. 4.

Weerstandsthermometer.

meetdraad, bestaande uit $7\ \Omega$ phosphorbrons met aan weerskanten ongeveer $25\ \Omega$ looddraad van 0,08 mm diameter, werd met behulp van goudvernis nat op het lichaam gewikkeld, en de uiteinden op de vertinde plaatsen van de koperdraden vastgesoldeerd. Gebleken is, dat het bakeliet ook vervangen kan worden door porcelein-isolatie.

Het is zeer noodzakelijk de meetdraad goed met vernis bevochtigd op het lichaam te winden, daar anders de overgangsweerstand naar

de draad zóó groot kan zijn, dat de instelling zeer langdurig wordt. Bovendien bestaat dan het gevaar, dat misschien niet meer voldaan is aan de eisch, dat de overgangsweerstanden veel kleiner moeten zijn dan de warmteweerstand der toevoerdraden (verg. hoofdstuk II § 4).

§ 3. Afsluitmethoden.

De wijze van afdichting van het toestel heeft groote invloed op het verkrijgen van een goed vacuum. Dit laatste is van veel belang. Een kwikdruk van 10^{-4} mm, veroorzaakt reeds een parallelgeleiding die vergelijkbaar is met de geleiding door het staafje. Indien men hiervoor geen correctie wil aanbrengen, dient het vacuum ongeveer 10^{-6} mm kwikdruk te zijn.

Reeds kleine lekken in het toestel maken hierom de meting onmogelijk. Deze lekjes kunnen zich voornamelijk in de soldeernaden *a* en *b* van de bus bevinden (fig. 1). Het was daarom van belang afsluitmethoden te gebruiken, waarbij de kans op lekken van soldeernaden zoo klein mogelijk was. De afsluiting gebruikt bij de meting van kwarts // is reeds vermeld in hoofdstuk II en nogmaals weergegeven in fig. 5a.

De bodem is met drie stangen *s* aan het bovenstuk vastgeschroefd, terwijl de bus *W* van onderaf opgeschoven wordt. In dit geval heeft

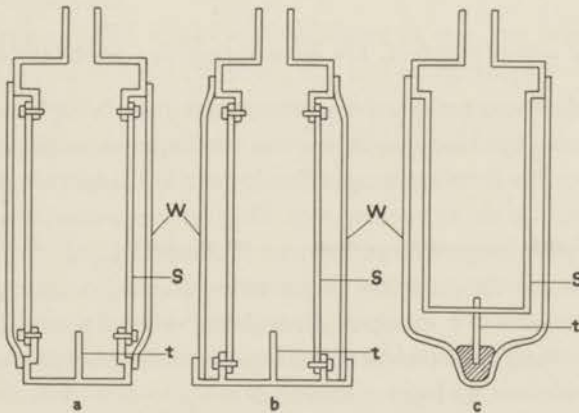


Fig. 5.
Afsluitmodellen.

men een onder en een bovensoldeernaad. Deze constructie heeft het bezwaar dat de ondersoldeernaad lastig te soldeeren is, waardoor de kans op lekken groot wordt.

Dit kon ondervangen worden door een tweede model, fig. 5b. De bodem is weer met stangen aan de bovenkant van het toestel bevestigd, echter wordt nu de bus *W* van de bovenkant af opgeschoven. De bus valt dan onderaan binnen de opstaande rand van de bodem. Zodoende ontstaan twee bovensoldeernaden.

Bij beide modellen wordt het onderste contact van het staafje, dat voor warmte-afvoer dient, vastgesoldeerd aan een koperdraad *t*, die op zijn beurt weer aan de bodem gesoldeerd was.

Het meest praktische model is echter weergegeven in fig. 5c. Hierbij is de bodem niet meer aan de bovenkant bevestigd, maar vormen bus en bodem één geheel. De bodem is uitgestulpt tot een bakje, waarin kwik gegoten wordt, nadat de bodem van binnen verkwikt is. De drie stangetjes *s* zijn van onder door een metalen ring verbonden. Het staafje wordt nu tusschen deze stangen ingehangen.

De afvoerkoperdraad *t*, nu bevestigd aan de stangen *s*, wordt zóó lang genomen, dat deze bij het omzetten van de bus in het kwik steekt. Daar de warmteweerstand van het kwik niet groot is, kon op deze wijze een zeer goed warmtecontact tusschen het staafje en de bodem van het apparaat verkregen worden. Men heeft nu slechts één soldeernaad, wat de kans op lekken verkleint.

§ 4. *Het warmtecontact. De bevestiging der zoutstaafjes.*

Het maken van een goed warmtecontact leverde bij kwarts weinig moeilijkheden op. Het opdrukken van een koperen ringetje was reeds voldoende. Dit is te meer opvallend, daar het aanrakingsoppervlak van het ringetje slechts gering was. De overgangsweerstand waren tot de laagste temperaturen toe niet hinderlijk. Bij de metingen van kwarts worden de grootten van deze weerstanden opgegeven. Het aanbrengen van een druppeltje „apiezon“-olie, dat capillair inzoog in de grenslaag koper-kwarts, met het doel de overgangsweerstand te verkleinen, gaf geen resultaat.

Geheel anders was dit alles bij de zouten.

Om dezelfde methode van contact maken als bij kwarts te pro-

beeren, werd een kaliumbromidestaafje rond geslepen, en van zwak konische uiteinden voorzien. Het opdrukken van de ringetjes moest wegens de breekbaarheid van het materiaal zeer voorzichtig geschieden.

Een poging tot meten toonde echter, dat op deze wijze bij het zout geen warmtecontact verkregen wordt. Ondanks afkoeling der bus tot 90° K bleef het staafje vrijwel op kamertemperatuur. Een dergelijke ervaring werd ook met kaliumchloride opgedaan.

Het is mogelijk, dat de overgangsweerstand koper-kwarts veel kleiner is dan koper-zout, waarbij misschien de grootere hardheid van kwarts van invloed is. Ook is het denkbaar dat de aard van het oppervlak hier een rol speelt. De natuur dezer overgangsweerstanden is dan ook niet begrepen, en dient nader onderzocht te worden. Pogingen het contact te verbeteren door het aanbrengen van „apiezon“-olie of vernis, hadden geen succes.

Een andere weg werd ingeslagen. In de beide uiteinden van het kaliumbromidestaafje werden twee ondiepe gleuven geslepen. In deze groeven werd een koperdraad eenige malen rond het staafje gewonden, en vervolgens met WOOD's metaal rondom vermetalliseerd. Het gesmolten metaal past zich aan de vorm van het staafje aan, zoodat na het stollen goed aansluitende contactringen verkregen zijn. De bovenste hiervan werd aan het stooklichaam, de onderste aan de draad t (§ 3) gesoldeerd. De twee middelste werden met de thermometers verbonden.

Het warmtecontact bleek veel verbeterd te zijn; het temperatuur-evenwicht stelde zich na afkoeling der bus betrekkelijk snel in. Desondanks waren de overgangsweerstanden naar het staafje nog zóó groot, dat alleen in vloeibare waterstof en zuurstof gemeten kon worden. In vloeibaar helium zou de meting te onnauwkeurig geworden zijn.

Daarom moest de methode nogmaals gewijzigd worden. Door EUCKEN en KUHN¹⁾ is gewezen op de verbetering van warmtecontacten met behulp van tinamalgaam. Hiervan werd nu gebruik gemaakt door contactringen van amalgaam of kwik aan te brengen. Een kaliumbromidestaafje van 3 mm diameter werd op vier plaatsen van

¹⁾ A. EUCKEN und G. KUHN. Zs. Phys. Chem. **134**, 193. 1928.

papieren bakjes *a* voorzien (fig. 6), welke aan het staafje gebonden of hieraan met celluloidoplossing gehecht werden.

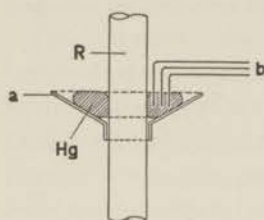


Fig. 6.

Methode tot verkrijging van warmtecontact bij zouten.

te maken, daar tin snel amalgameert en koper dit slechts langzaam doet.

De draden *b* werden aan het stooklichaam, de thermometers, en aan de bodem, respect. de afvoer *t* gesoldeerd.

Het staafje, de thermometers en het stooklichaam, waren aan zijden draadjes tusschen de drie stangen ingehangen. De warmteweerstand van zijde is zóó groot, dat hiervoor geen correctie aangebracht behoeft te worden.

Daar de dikte der kwikringen niet te verwaarloozen is (2 mm), was de lengte van het staafje iets minder goed gedefinieerd. Niet-tegenstaande stemden de specifieke weerstanden van verschillend dikke staafjes in vloeibare waterstof binnen 3 % overeen (KCl).

De overgangsweerstanden waren nu veel kleiner, zoodat het kaliumbromide in vloeibaar helium gemeten kon worden. De resultaten der beide methoden (soldeercontacten en amalgaamcontacten) stemden bij de waterstofmetingen goed overeen, wat een volledige eliminatie van de overgangsweerstand metaal-zout bewijst.

Daar de warmteweerstand van legeringen groot is, en in vloeibaar helium snel toeneemt¹⁾, werd bij de metingen aan kaliumchloride geprobeerd, het amalgaam door kwik te vervangen. Dit beantwoordde geheel aan de verwachtingen, daar bij deze metingen de overgangsweerstanden van de orde van slechts 20 Watt⁻¹ in vloeibare waterstof waren. Voor alle verdere metingen werd hierna dan

¹⁾ H. BREMMER. Dissertatie. W. J. DE HAAS and H. BREMMER. Comm. Leiden 220 c 1932.

ook steeds kwik als contactmateriaal gebruikt. De bevestiging der kaliumchloridestaafjes in het toestel geschiedde op gelijke wijze als bij KBr.

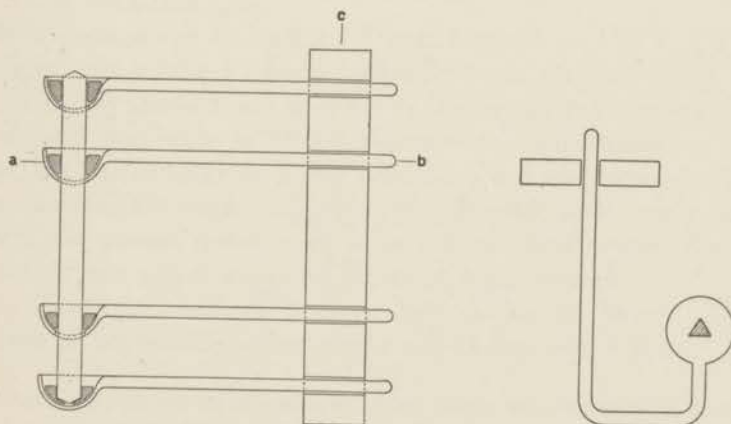
§ 5. *De bevestiging van het diamant.*

De metingen aan diamant werden voornamelijk door de geringe afmetingen der staafjes bemoeilijkt. Onderzocht werden twee splinters van 6 en 9 mm lengte, met een driehoekige doorsnede van ongeveer 1 mm ribbe.

Voor het kleinste staafje werd de methode der soldeercontacten weer toegepast. Een zeer dunne koperdraad werd op vier plaatsen strak om het splintertje gewonden, en vertind. Daar alle contacten goed van elkaar gescheiden moesten blijven, bedroeg de afstand der beide middelste dan ook slechts drie mm.

Op de gewone manier werd het diamantje daarna in het toestel gemonteerd. Met deze opstelling werden waterstof- en heliummetingen verricht; in vloeibare zuurstof was de weerstand der dunne koper-verbindingen van de thermometer naar het staafje zóó groot, dat de instelling te lang duurde ¹⁾.

Daar deze metingen toch gewenscht waren, werd het staafje van andere contacten met dikkere toevoerdraden voorzien. De over-



a Fig. 7. Bevestiging van het diamant. b

¹⁾ Wij kregen de indruk, dat het contact metaal-diamant, evenals bij kwarts, goed was.

gangsweerstanden waren nu kleiner, zoodat bij 90° K gemeten kon worden. De overgangsweerstanden bleven echter toch nog groot; in vloeibare waterstof ongeveer 180 Watt^{-1} , zoodat ter contrôle bij het tweede staafje de methode der kwikbakjes weer is toegepast.

Vier koperdraden *b* (fig. 7a) van 1 mm diameter werden aan één uiteinde tot kleine bakjes *a* geforceerd, waar in het centrum een driehoekig gaatje uitgeslagen werd. Deze bakjes werden van binnen vertind. Een ebonieten staafje *c*, waarin de andere uiteinden der koperdraden gestoken konden worden, diende voor bevestiging van het geheel. Vervolgens werden de draden *b* twee maal rechthoekig omgebogen, op een wijze als het bovenaanzicht in fig. 7b laat zien. Dit werd gedaan met de bedoeling de afstanden der bakjes nauwkeurig te kunnen regelen, daar een draaiing van de koperdraad in het houdertje dan een afstandsverandering der bakjes tot gevolg heeft.

Na concentratie der bakjes onder elkaar, kon het diamantje er in geschoven worden, waarna de bakjes met een druppeltje kwik gevuld werden. Het warmtecontact werd zodoende veel verbeterd, de overgangsweerstanden bedroegen nu slechts 40 Watt^{-1} .

HOOFDSTUK IV.

De metingen.

§ 1. *Kwarts // aan de as. Onderzoek naar de betrouwbaarheid der apparatuur.*

In dit hoofdstuk zullen de resultaten der metingen aan kwarts, kaliumbromide, kaliumchloride en diamant gegeven worden.¹⁾ Het kwarts werd het eerst onderzocht.²⁾ In de vorm van bergkristal kan men het als groote, heldere kristallen verkrijgen, welke tamelijk zuiver zijn, en waaruit men wegens de groote hardheid van het materiaal betrekkelijk dunne staafjes kan slijpen. Met behulp van kwarts is dan ook de betrouwbaarheid der apparatuur getoetst.

Zooals in hoofdstuk I vermeld, kon men beneden 20° K nog een vermindering van de weerstand van kwarts verwachten. Metingen aan een kwartsstaafje evenwijdig aan de hoofdkristalas geslepen³⁾, bevestigden dit. Bij deze metingen werden cadmiumthermometers en koperen contactringetjes gebruikt. Het kwarts bevatte vermoedelijk 0,4 % verontreiniging.

De weerstand van dit staafje (I) werd bepaald tot 15° K. De afmetingen van staafje I waren: lengte 5,00 cm, diameter 0,308 cm. Tenzij anders vermeld, wordt onder de lengte van het staafje steeds de afstand der beide middelste thermometer-contactplaatsen verstaan. Uit tabel I blijkt de groote geleidbaarheid van kwarts bij lage temperaturen. De weerstand wordt van dezelfde orde van grootte als die der zuivere metalen; zij is slechts vier keer groter dan de weerstand van zuiver koper bij diezelfde temperaturen.

De overgangsweerstand bedroeg hier slechts 20 Watt^{-1} . Daar evenwel de weerstand van het staafje nog kleiner was, 9 Watt^{-1} , zou

¹⁾ Aan allen, die mij bij de metingen, of op andere wijze behulpzaam geweest zijn, betuig ik mijn hartelijke dank.

²⁾ W. J. DE HAAS and TH. BIERMASZ. *Physica* II (7), 673. 1935. Comm. Leiden 236 e.

³⁾ Hiermee is bedoeld, dat de beschrijvende lijnen van het cylinderoppervlak evenwijdig aan de as zijn.

in vloeibaar helium deze weerstand relatief toch te groot geworden zijn.

TABEL I.

Warmteweerstand van kwarts // (staaf I).

$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)	$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)
86.9	1.75 ⁴	20.41	0.141 ⁴
81.2	1.61 ⁴	18.62	0.111 ⁰
74.6	1.47 ⁴	18.23	0.101 ²
29.6	0.339 ⁷	16.64	0.080 ⁸
23.60	0.199 ⁷		

Verbetering was slechts mogelijk, door de weerstand van het staafje te vergrootten. Dit werd bereikt door het af te slijpen, waardoor staafje I_A ontstond. De lengte bedroeg nu 3,03³ cm, de diameter 0,133⁶ cm.

Vóór alles was echter een controle op de betrouwbaarheid der apparatuur noodzakelijk. De mogelijkheid bestond (hoofdstuk II § 4), dat de overgangsweerstand tusschen het staafje en de thermometerdraad vergelijkbaar was met de weerstand der toevoerdraden c. In dat geval zou het temperatuursverschil der thermometers in de stationnaire toestand, en dus de berekende warmteweerstand van het staafje, van de warmteweerstanden der toevoerdraden afhangen. De overgangsweerstand tusschen staafje en thermometerdraad bestaat uit twee gedeelten:

- 1e. tusschen het kristal en het thermometerlichaam.
- 2e. tusschen het thermometerlichaam en de meetdraad.

Over de grootte van het eerste gedeelte kon een schatting gemaakt worden (hoofdstuk II § 4); dit leverde bij de meting van staafje I_A in vloeibare waterstof de waarde 30 Watt⁻¹ op. Dit bedrag is, bij de weerstand der toevoerdraden vergeleken, geheel te verwaarloozen.

De overgangsweerstand tusschen het lichaam en de meetdraad is niet gemakkelijk aan te geven, daar de weerstand der isolatiemiddelen niet bekend is, en hoofdzakelijk daar men bovendien niet weet hoe goed het warmtecontact der isolatielaag met de meetdraad en het lichaam is. Zekerheid, dat deze weerstand voldoende klein was, werd eerst verkregen, door een zelfde staafje twee maal te meten, en bij de

tweede maal de weerstand der toevoerdraden te varieren. De gemeten weerstand van het staafje mag daardoor niet veranderen. Staafje I_A werd hiertoe gemeten met behulp van constantaantoevoerdraden, waarvan de weerstand eerst 6 en daarna 12 Ω bedroeg. Tabel II en fig. 8 geven de resultaten.

TABEL II.

Warmteweerstand van kwarts // (staaf I_A)

6 Ω constantaan		12 Ω constantaan	
T ($^{\circ}\text{K}$)	w_{spec} (Watt $^{-1}$ cm)	T ($^{\circ}\text{K}$)	w_{spec} (Watt $^{-1}$ cm)
19.77	0.135 ⁵	21.07	0.154 ⁹
18.55	0.116 ⁶	20.66	0.151 ⁷
17.58	0.106 ⁰	18.84	0.123 ⁸
16.70	0.092 ²	16.98	0.095 ⁴
15.06	0.080 ⁷	14.94	0.07 ¹
14.95	0.075 ¹		

In beide gevallen liggen de meetpunten op een zelfde kromme, waaruit volgt, dat inderdaad de warmteverliezen langs de toevoerdraden te verwaarloozen zijn. In de tweede plaats kan men opmerken, dat voor de hoogste waterstoftemperaturen de specifieke waarden voor de staafjes I en I_A vrijwel overeenkomen, doch dat de weerstand van I_A met dalende temperatuur iets sterker afneemt dan van I.

Het verschil is echter tamelijk klein. De kromming der weerstandslijn is in fig. 8 goed te zien, en beteekent reeds een afwijking van de evenredigheid van de weerstand met de absolute temperatuur. Bij deze metingen werden lood-phosphorbronsthermometers (60 Ω looddraad) gebruikt.

Een tweede punt waaraan aandacht besteed moest worden, bestond in de keuze der meetstroom bij de weerstandsbepaling der thermometers (verg. hoofdstuk II § 5). Door de meetstroom wordt in de thermometers warmte ontwikkeld, waardoor de mogelijkheid bestond, dat deze op een hogere temperatuur zouden komen. Hierdoor zouden fouten kunnen ontstaan. De meetstroom moest zoo klein genomen worden, dat de warmte-ontwikkeling te verwaarloozen was. Een

stroomsterkte van 0,5 mA werd geprobeerd. Ter contrôle werd nu een calibratiepunt der thermometers gemeten, éénmaal in vacuum, en éénmaal met een heliumgasvulling der bus. Daar een gasvulling

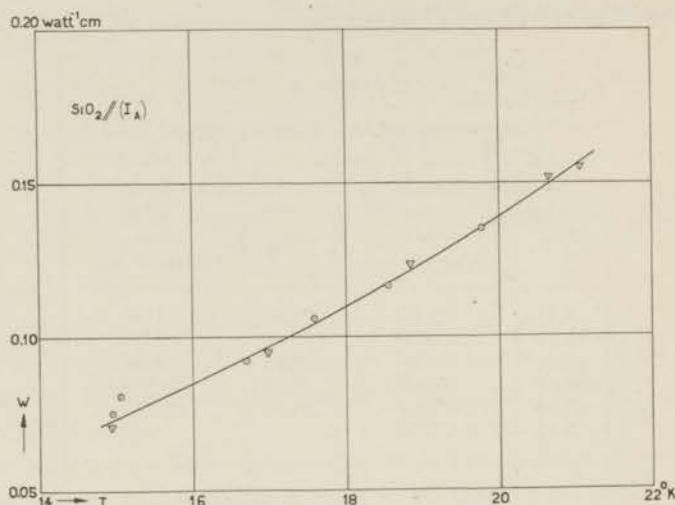


Fig. 8. Spec. warmteweerstand van SiO₂ // (staafje I_A) in vloeibare waterstof.

○ 6 Ω constantaan.

▽ 12 Ω constantaan.

de in de thermometer ontwikkelde warmte snel zou afvoeren, zou men in dat geval een lagere temperatuur verwachten.

Dit werd echter niet waargenomen.¹⁾ Bij de calibratie namen dus de thermometers de temperatuur van het omringende bad aan. Bovendien bedroeg de warmte-ontwikkeling in de thermometers slechts $1,5 \cdot 10^{-6}$ Watt, hetgeen tienduizend maal kleiner is dan de gemiddelde waarde van de energiestroom door het staafje.

Uit de waterstofmetingen was gebleken, dat de weerstand van kwarts tot 15 ° K toe, nog steeds afnam. Het was dus van belang staafje I_A in vloeibaar helium te meten, om te onderzoeken hoever deze daling zich voort zou zetten. Tabel III geeft de resultaten der heliummeting, terwijl fig. 9 de gedaante der kromme over het geheele

¹⁾ Kleine opwarmingen der thermometers zouden weinig hinderen, daar deze in de calibratie (in vacuum), meebegrepen zouden zijn.

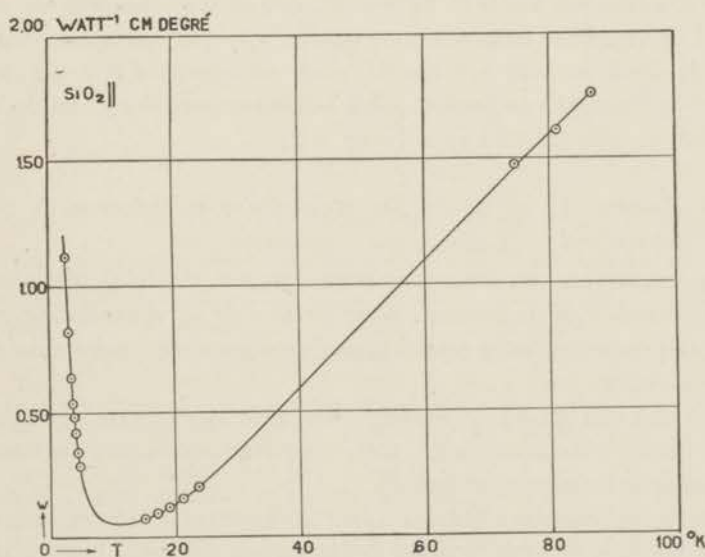
temperatuurgebied weergeeft. De punten in fig. 9 boven de 22°K zijn aan tabel I ontleend.

TABEL III.

Warmteweerstand van kwarts // (staaf 1A)

$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} ($\text{Watt}^{-1}\text{ cm}$)	$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} ($\text{Watt}^{-1}\text{ cm}$)
4.74	0.285 ⁴	3.71	0.534 ⁸
4.47	0.337 ⁵	3.44	0.639 ⁴
4.09	0.419 ⁰	3.12	0.820 ⁶
3.87	0.483 ⁶	2.77	1.12 ¹

Uit fig. 9 volgt duidelijk, dat de verwachte daling van de weerstand tot aan het absolute nulpunt, waar „suprawarmtegeleiding” zou bestaan, niet werd waargenomen. Wel daalt de weerstand tot 10°K ; daarna buigt de kromme zich echter weer snel omhoog. Dit laatste is

Fig. 9. Spec. warmteweerstand van $\text{SiO}_2 //$.

in volkomen tegenspraak met de theorie van PEIERLS, temeer daar volgens deze theorie ook de aanwezigheid van puntvormige rooster-

storingen in het kristal niet de oorzaak van de weerstandstoename bij lage temperatuur kan zijn. Zie hierover verder hoofdstuk V.

Men kan de stijging der weerstandskromme in het heliumgebied ongeveer weergeven door constante $T^{-2,5}$, hoewel de kromming iets sterker is.

Daar geen metingen aan kwarts // aan de as in vloeibare waterstof bestonden, konden wij alleen bij hogere temperaturen de specifieke weerstand met een door EUCKEN gevonden waarde vergelijken.¹⁾ De door ons gevonden waarde ligt ongeveer 13 % lager.

Wat de grootte van de overgangsweerstand koper-kwarts in vloeibaar helium betreft, bleek uit de meting van staafje I_A, dat deze ongeveer 90 Watt⁻¹ bedroeg, dus drie maal zoo groot was als in vloeibare waterstof. De toename dezer overgangsweerstanden met dalende temperatuur werd algemeen gevonden.

Een tweede staafje kwarts (II), uit hetzelfde kristal geslepen als I, leverde in vloeibare waterstof een aanzienlijk hogere weerstand op (§ 3).

Wij willen ten slotte er op wijzen, dat de waarden van de weerstand in vloeibaar helium alleen gelden voor de opgegeven waarde van de diameter van het staafje, daar ongetwijfeld ook de „specifieke” weerstand van kwarts // bij heliumtemperaturen van de dikte van het staafje zal afhangen (verg. § 2).

§ 2. *Kwarts \perp op de as. De invloed der staafdoorsnede op de weerstand.*

De anisotropie van kwarts weerspiegelt zich duidelijk in de warmteweerstand. Zooals bekend, heeft de aan de as evenwijdige oriëntatie een ongeveer twee maal kleinere warmteweerstand als de daarop loodrechte.

Het leek van belang, te onderzoeken of de ligging van het minimum voor beide oriëntaties gelijk was, en of de weerstandstoename in vloeibaar helium overeenstemde.

Een kwartsstaafje I (lengte 3,20 cm, diameter 0,216 cm) werd \perp op de hoofdas en in de richting der bisectrice van twee binaire assen, uit een groot kristal geslepen.²⁾ Voor deze meting, evenals voor de

¹⁾ A. EUCKEN. Ann. d. Phys. (4) 34. 185. 1911.

²⁾ W. J. DE HAAS and TH. BIERMASZ. Physica IV (8). 752. 1937. Comm. Leiden 249 a.

volgende, werd de methode der kwikcontacten gebruikt. Tabel IV en fig. 10 geven de resultaten. De weerstandskromme is vrijwel analoog met die van kwarts // aan de as; ook hier loopt de weerstand

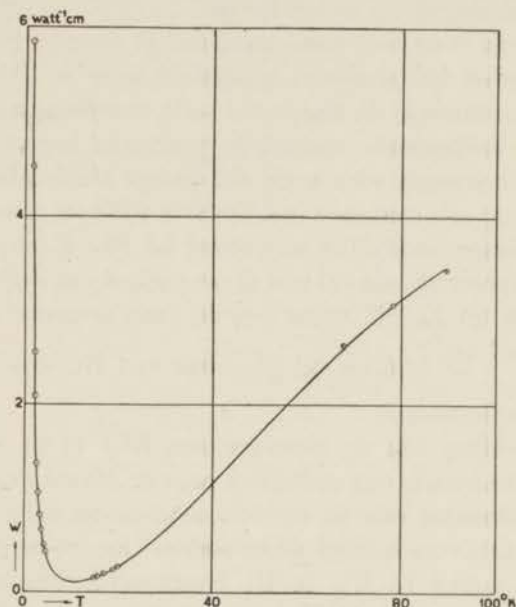


Fig. 10. Spec. warmte weerstand van $\text{SiO}_2 \perp$ (staafje I).

TABEL IV.
Warmte weerstand van kwarts \perp .

I				II _A		II		III	
$T(^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)	$T(^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)	$T(^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)	$T(^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)	$T(^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)
89.4	3.44	14.90	0.154	20.32	0.303	19.81	0.266 ¹	19.73	0.253
78.0	3.07	4.62	0.435	18.96	0.262	18.27	0.236 ³	18.71	0.227
67.6	2.64	4.33	0.502	17.97	0.225	17.75	0.213 ⁷	18.36	0.218
20.12	0.270 ⁷	3.81	0.668	17.08	0.190	16.75	0.182 ³	17.84	0.204
19.07	0.240 ⁷	3.45	0.822	4.04	0.411	15.99	0.164 ⁴	17.32	0.192
18.89	0.240 ²	3.10	1.06 ⁰	3.77	0.463	15.40	0.146 ⁰	16.34	0.173
18.80	0.236 ⁹	2.73	1.37 ⁴	3.33	0.585	4.10	0.331 ³	4.20	0.23 ⁸
17.17	0.196 ²	2.37	2.09 ⁸	2.96	0.749	3.83	0.386	3.59	0.31 ³
15.82	0.165 ⁸	2.20	2.56 ²	2.64	0.931	3.47	0.439	3.26	0.35 ⁴
15.38	0.159	1.80	4.54			3.13	0.551	3.11	0.38 ³
15.11	0.151	1.67	5.85			2.68	0.745	2.97	0.46 ¹
						2.32	1.06 ⁶	2.78	0.50 ⁵

in vloeibaar helium sterk op. In het waterstofgebied is de specifieke weerstand twee maal groter dan van SiO_2 //, in vloeibaar helium veel minder groter. Dit houdt verband met het dikte-effekt, waarop wij naderhand nog terug willen komen.

Het minimum in de weerstandskromme ligt weer bij 10°K , terwijl de stijging in het heliumgebied gemiddeld weer $\sim T^{-2,5}$ is. Bij de laagste temperaturen is de weerstand zelfs evenredig met T^{-3} .

De laagste temperatuur, waarbij de weerstand bepaald werd, was $1,7^\circ \text{K}$, welke waarde voor geen der andere stoffen bereikt werd. Een vergelijking met metingen van EUCKEN geeft tot resultaat, dat de door ons gemeten soortelijke weerstand bij 80°K ongeveer 25 % kleiner is. De procentuele val van de weerstand van een ander staafje van 88°K tot 22°K stemt met de onze overeen.¹⁾ Gevonden

werd $\frac{w_{88^\circ \text{K}}}{w_{22^\circ \text{K}}} = 10,6$ terwijl gegevens van EUCKEN hiervoor de waarde 11,7 opleverden.

Naar aanleiding van de metingen aan KCl (§ 5), was het gewenscht ook bij kwarts een onderzoek naar de afhankelijkheid van de specifieke weerstand van de staafdiameter in te stellen.²⁾ Hiertoe werden nog drie verschillend dikke staafjes loodrecht op de as gemeten. Deze waren II, II_A en III genummerd, waarbij II_A door verdere afslijping van II ontstond. De afmetingen der staafjes waren:

II lengte 4,80 cm, diameter 0,454 cm.

II_A lengte 4,48 cm, diameter 0,359 cm.

III lengte 4,40 cm, diameter 0,775 cm.

Tabel IV geeft de getallen, fig. 11 de weerstandskrommen in het waterstofgebied, fig. 12 in het heliumgebied. De waterstofpunten stemmen bevredigend overeen; zeer goed is de overeenstemming van I en III. Staafje II en II_A toonen een iets sterkere helling dan I en III; de krommen vallen echter over elkaar.

In het heliumgebied (fig. 12) wijken de weerstandslijnen evenals bij KCl echter uiteen, waarmee ook bij kwarts een vormafhankelijkheid van de specifieke weerstand vastgesteld is.

Deze dikte-invloed is analoog als bij KCl; voor dikkere staafjes ligt de weerstandskromme lager. Ook hier is de specifieke weerstand

¹⁾ A. EUCKEN, Phys. Zs. 12, 1005, 1911.

²⁾ W. J. DE HAAS und Th. BIERMASZ, Physica V (4), 320, 1938. Comm. Leiden 251 b. Zie ook Comm. Leiden 253 b, 1938.

bij constante temperatuur ongeveer omgekeerd evenredig met de dikte, voor kwarts schijnbaar zelfs tot aan het dikste staafje toe.

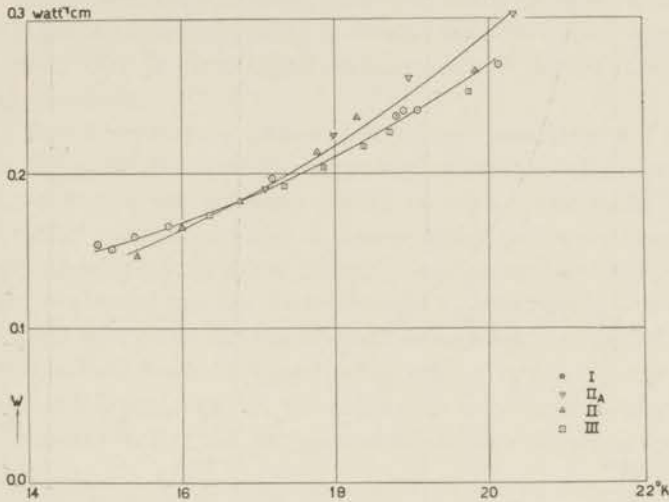


Fig. 11. Spec. warmteweerstand van kwartsstaafjes van verschillende dikte in vloeibare waterstof.

Dit laatste in tegenstelling met KCl, waar op het oog reeds een zeer snelle verzadiging optrad.

Een nadere beschouwing laat echter ook voor kwarts een neiging tot verzadiging met toenemende dikte zien. In fig. 13 is voor drie temperaturen: $2,5^{\circ}\text{K}$, $2,9^{\circ}\text{K}$ en $3,3^{\circ}\text{K}$ het specifiek geleidingsvermogen λ tegen de dikte d uitgezet. De λ waarden werden uit de krommen van fig. 12 berekend. Wanneer w inderdaad omgekeerd evenredig met d was, zou λ tegen d een rechte door de oorsprong zijn. Dit is niet het geval; de (λ, d) lijnen zijn duidelijk gekromd. Voor groote dikte zal een verzadiging optreden. Deze is veel minder snel bereikt dan bij KCl; eerst bij staven van naar schatting drie of vier cm diameter zal de specifieke weerstand onafhankelijk van de dikte zijn.

Daar de helling van II en II_A in vloeibare waterstof iets te sterk is, bestaat er eenige mogelijkheid, dat de hiermee corresponderende punten Δ en ∇ in fig. 13 iets te hoog liggen. Daar een eventuele verkleining van het geleidingsvermogen evenwel gering is,

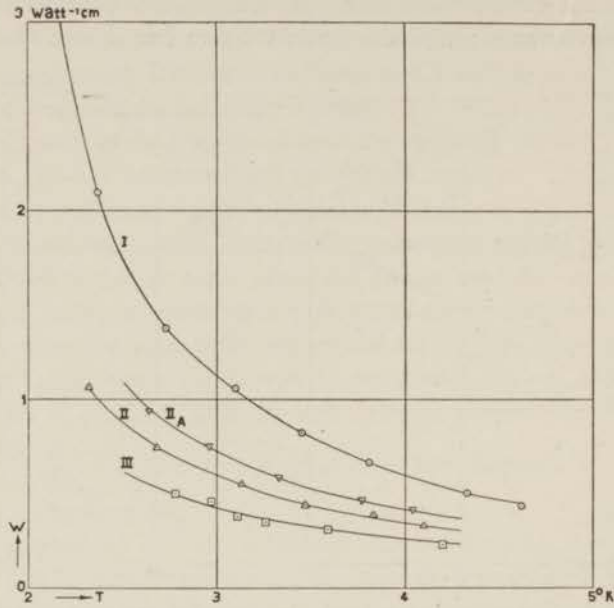


Fig. 12. Dikte afhankelijkheid van de spec. weerstand van $\text{SiO}_2 \perp$ in vloeibaar helium.

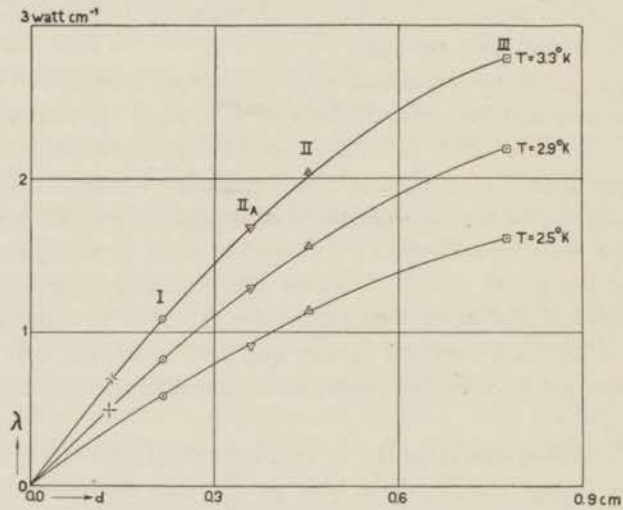


Fig. 13. Het spec. geleidingsvermogen van $\text{SiO}_2 \perp$ als functie van de staafdiameter bij constante temperatuur.

zouden toch ook in dat geval de (λ, d) lijnen gekromd blijven. Boven-
dien liggen ook de punten der staafjes I en III al niet op één rechte
met de oorsprong. De kromming der drie lijnen in verhouding tot
de weerstanden is vrijwel gelijk, dus blijkbaar onafhankelijk van de
temperatuur. Ook bij zeer lage temperaturen zal dus nog een ver-
zadiging optreden.

De (λ, d) lijnen kan men gemakkelijk tot een staafdikte nul extra-
poleeren. Zij gaan dan door de oorsprong, waaruit volgt dat een on-
eindig dun staafje een oneindig groote specifieke weerstand heeft.
Voor kleine d is inderdaad $\lambda \sim d$; dus de specifieke weerstand om-
gekeerd evenredig met de dikte. In zeer goede overeenstemming hier-
mee is de weerstand van het kwartsstaafje I_A evenwijdig aan de as
(§ 1). Indien men de waterstofkromme hiervan met die van $\text{SiO}_2 \perp$
samen laat vallen, door alle weerstanden van I_A met een factor twee
te vermenigvuldigen, blijkt de gecorrigeerde weerstand in vloeibaar
helium zoodanig te zijn, dat het gecorrigeerd geleidingsvermogen op
de (λ, d) kromme ligt. Deze punten zijn in de figuur met $-\frac{1}{2}-$ aan-
geduid. In hoofdstuk V wordt op de vormafhankelijkheid van de
weerstand nader ingegaan.

§ 3. De invloed van temperatuurverhoging op de warmte weerstand.

Over het electrisch geleidingsvermogen van kwarts zijn door
JOFFÉ¹⁾ uitvoerige onderzoekingen verricht. Dit is bij kamertempe-
ratuur zeer klein. Volgens JOFFÉ blijkt het geleidingsvermogen door
een geringe temperatuurverhoging (100°C) sterk toe te nemen,
hetgeen door ionisatie van het kwarts veroorzaakt wordt.

Langzame afkoeling geeft den ionen gelegenheid te recombinere-
ren, waardoor de geleidbaarheid weer verdwijnt.

In verband hiermee werd de invloed van verhitting op de warmte-
weerstand van kwarts onderzocht aan het in § 1 genoemde staafje
II. Om te probeeren, met behulp der koperen ringetjes-methode de
invloed der overgangsweerstanden te verkleinen, werd het staafje
tusschen de twee middelste contactringetjes verder uitgeslepen, zoo-
dat de weerstand van dat gedeelte tamelijk groot was.

De weerstand van het looddraad der thermometers bedroeg bij
deze metingen 10Ω .

¹⁾ A. JOFFÉ. Ann. d. Phys. (4) 72. 461. 1923.

Het dunne gedeelte van het staafje had een lengte van 5,58 cm en een diameter van 0,135⁶ cm. Tabel V geeft de specifieke warmte-weerstanden van II zonder verwarming, en die na verhitting tot 340 ° C en 570 ° C. Het brengen op hoge temperatuur geschiedde in vacuüm; de verhitting duurde in het eerste geval 8, in het tweede geval 5 uur.

TABEL V.
Warmte-weerstand van kwarts // (staaf II).

Onverhit		Verhit tot 340° C		Verhit tot 570° C	
T (°K)	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)	T (°K)	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)	T (°K)	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)
19.70	0.204 ⁰	20.1	0.220 ⁷	20.23	0.229 ⁰
19.24	0.203 ⁰	19.8	0.217 ³	19.57	0.220 ²
18.32	0.189 ⁶	17.5	0.181 ³	16.87	0.181 ⁶
17.35	0.172 ⁵	17.1	0.178 ⁰	15.47	0.165 ⁰
15.85	0.147 ⁴	15.1	0.148 ⁰		
14.82	0.134 ⁰	14.8	0.145 ³		

De resultaten zijn in fig. 14 te zien. Het blijkt dat de weerstand van II in vloeibare waterstof bijna twee maal zoo groot is als die van staaf I.

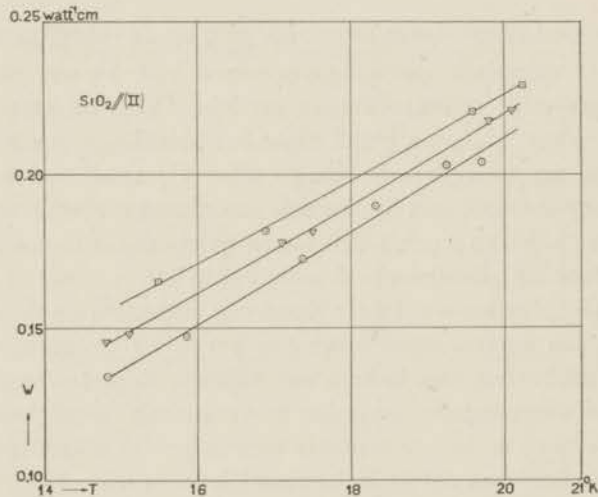


Fig. 14. De invloed van verhitting op de warmte-weerstand van kwarts in het waterstofgebied.

○ onverhit. ▽ verhit tot 340° C. □ verhit tot 570° C.

Na iedere sterkere verhitting lag de bijbehorende weerstandskromme iets hoger. Het is duidelijk, dat ondanks de betrekkelijk langzame afkoeling, de vorige toestand van het rooster zich niet meer geheel herstelde. Er blijven storingen achter, die de doorgang der elastische golven bemoeilijken. De drie krommen lopen iets uiteen, waaruit volgt dat de invloed hiervan bij lagere temperatuur toeneemt.¹⁾

Bij hogere temperaturen is de verandering van de weerstand na verhitting gering, en zal bij 25°K niet meer merkbaar zijn. Staaf II werd ook in vloeibare zuurstof gemeten, wat de waarde $w_{88,9^{\circ}\text{K}} = 1.79 \text{ Watt}^{-1}\text{cm}$ opleverde; in bevredigende overeenstemming met I.

§ 4. Kaliumbromide.

Het was niet onmogelijk, dat het ombuigen der weerstandslijn van kwarts door verontreinigingen of roosterfouten veroorzaakt werd. Het scheen daarom wenschelijk stoffen te onderzoeken, die zuiverder waren dan het mineraal kwarts. Met dit doel werden twee alkalihalogenen genomen, daar deze bovendien goed kristalliseeren en een eenvoudige structuur hebben.

Door bemiddeling van prof. R. POHL, te Göttingen, werd zeer zuiver KBr en KCl in de vorm van groote, kunstmatige kristallen ter onzer beschikking gesteld. De zuiverheid hiervan werd door Dr. G. VERBERG onderzocht op Na en Mg, wat veel voorkomende verontreinigingen zijn. Het KBr bevatte 0,03 % Na en minder dan 0,01 % Mg.

Het eerst gemeten staafje KBr²⁾, staaf I (lengte 1,938 cm, diameter 0,294 cm) was rond geslepen, en van soldeercontacten voorzien (hoofdstuk III § 4). Met behulp der kwikbakjesmethode (amalgamvulling) werd een tweede staafje onderzocht, staaf II, waarbij de metingen tot vloeibaar helium werden voortgezet.

De specifieke weerstand van KBr uit de metingen aan beide staafjes berekend, kan men in tabel VI vinden.

¹⁾ Indien het afkoelen zéér langzaam gebeurt, komt de weerstand geheel op de vorige waarde terug. Een kwartsstaafje \perp as, gegloeid tot 540°C , en daarna gedurende ± 15 uur afgekoeld, leverde tot in vloeibaar helium, $2,5^{\circ}\text{K}$, weer dezelfde weerstandskromme op.

²⁾ W. J. DE HAAS and TH. BIERMASZ. *Physica* IV (8). 752. 1937. Comm. Leiden 249 a.

TABEL VI.
Warmteweerstand van kaliumbromide.

I (Soldeercontacten)		II (Amalgaamcontacten)			
$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt $^{-1}$ cm)	$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt $^{-1}$ cm)	$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt $^{-1}$ cm)
87.7	8.2 ⁸	89.5	7.74	14.98	1.44 ³
84.6	8.2 ¹	87.5	7.52	4.65	0.80 ⁵
19.10	2.04	80.3	7.15	4.18	0.82 ⁷
18.27	1.94	78.2	7.06	3.89	0.86 ⁴
17.37	1.83	20.0	2.04 ⁶	3.46	0.95 ⁴
16.80	1.75	18.9	1.95 ⁴	3.13	1.09
16.26	1.62	18.0	1.89 ²	2.93	1.17
15.84	1.58	16.8	1.77 ⁴	2.63	1.26
		15.9	1.62 ⁵	2.21	1.59
		15.3	1.50 ⁸	2.04	1.80

Fig. 15 toont de weerstandskromme in het waterstofgebied. De overgangsweerstanden bedroegen bij de soldeercontacten 260 Watt $^{-1}$, bij de amalgaamcontacten 100 Watt $^{-1}$; desondanks liggen, zoals de figuur laat zien, de punten toch op de zelfde kromme.

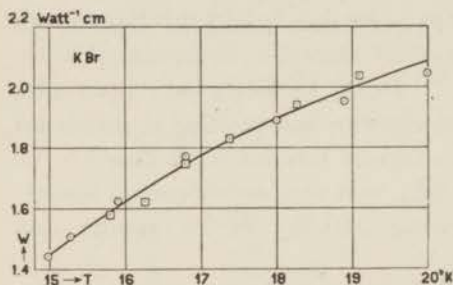


Fig. 15. Spec. warmteweerstand van twee KBr staafjes bij verschillende waarde der overgangsweerstanden in vloeibare waterstof.

zuurstof zijn waarschijnlijk iets te hoog, daar wegens de groote overgangsweerstanden de meting minder nauwkeurig was. Fig. 16 geeft de weerstandskromme van kaliumbromide over het geheele temperatuurgebied. Hieruit blijkt, dat ook de weerstand van kaliumbromide in vloeibaar helium oploopt.

Het minimum in de weerstandslin ligt bij ongeveer 7 ° K. De stijging is niet zoo sterk als bij kwarts, en kan in evenredigheid met T^{-1} voorgesteld worden.

In tegenstelling met kwarts is de kromme van KBr in het water-

Staafje II (lengte 2,437 cm, diameter 0,310 cm) was eveneens rond geslepen. De waarden van I in vloeibare

stofgebied naar beneden gebogen, wat met de ligging der zuurstofpunten in overeenstemming is.

EUCKEN en KUHN ¹⁾ vonden voor de weerstand van geperste KBr

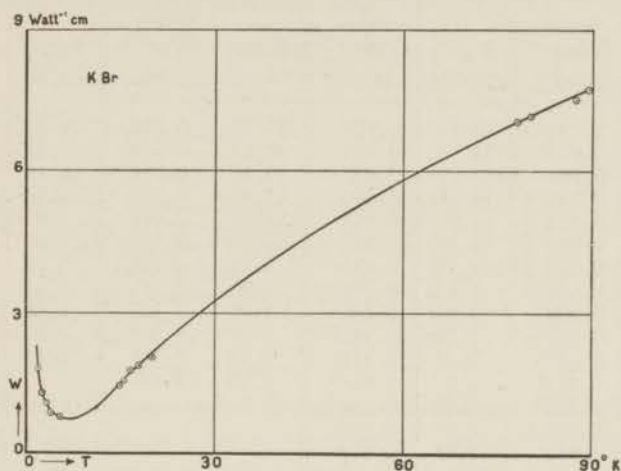


Fig. 16. Spec. warmteweerstand van KBr.

kristalbrij bij 83°K de waarde $10,6 \text{ Watt}^{-1} \text{cm}$, welke hooger is dan door ons werd gevonden.

§ 5. Kaliumchloride. De invloed der staafdoorsnede op de warmteweerstand.

Het kaliumchloride ²⁾ werd in de vorm van vierkante staafjes onderzocht. De zuiverheid was iets grooter dan van KBr, daar de concentraties van Na en Mg zeker minder dan 0,01 % waren.

Het warmtecontact werd door middel van kwikbakjes tot stand gebracht. Een dun staafje I werd het eerst gemeten (lengte 3,97 cm, ribbe der doorsnede 0,252 cm). De uitkomsten vindt men in tabel VII en fig. 17.

Ook voor KCl (fig. 17) neemt de warmteweerstand bij lage temperaturen dus toe. De vorm der kromme is analoog met die van KBr.

¹⁾ A. EUCKEN und G. KUHN. Zs. Phys. Chem. **134**, 193, 1928.

²⁾ W. J. DE HAAS and TH. BIERMASZ. Physica IV (8) 752, 1937. Comm. Leiden 249 a; idem, IV (1) 47, 1938. Comm. Leiden 251 a.

TABEL VII.
Warmteweerstand van kaliumchloride.

I		II		IIA		III	
$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)	$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)	$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)	$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)
81.8	2.73	19.83	0.758	20.30	0.806	19.27	0.721
75.4	2.68	18.66	0.719	20.12	0.801	18.59	0.693
20.14	0.766	17.29	0.637	19.25	0.778	16.95	0.611
19.24	0.730	16.38	0.596	17.99	0.668	15.12	0.493
17.93	0.674	15.90	0.555	17.05	0.647	3.90	0.262
16.41	0.590	15.16	0.511	15.77	0.570	3.66	0.290
14.83	0.507	14.73	0.498	4.18	0.29 ⁴	3.51	0.286
14.62	0.490	4.12	0.280 ⁷	3.88	0.31 ³	3.31	0.322
4.28	0.360	3.86	0.285 ⁶	3.75	0.36 ²	2.94	0.379
3.91	0.419 ⁶	3.50	0.311 ⁸	3.69	0.34 ³	2.90	0.388
3.87	0.420 ⁸	3.17	0.352 ¹	3.52	0.36 ⁵	2.47	0.495
3.55	0.472 ¹	2.83	0.411 ⁸	3.30	0.44 ⁴		
3.32	0.527 ²	2.46	0.537				
3.02	0.620	2.09	0.769				
2.49	0.921	1.87	0.973				
1.92	1.67						

De ligging van het minimum is eveneens bij 7 of 7,5 ° K. De stijging van de weerstand in het heliumgebied is echter iets sterker, daar de weerstand ongeveer evenredig met $T^{-1,0}$ is.

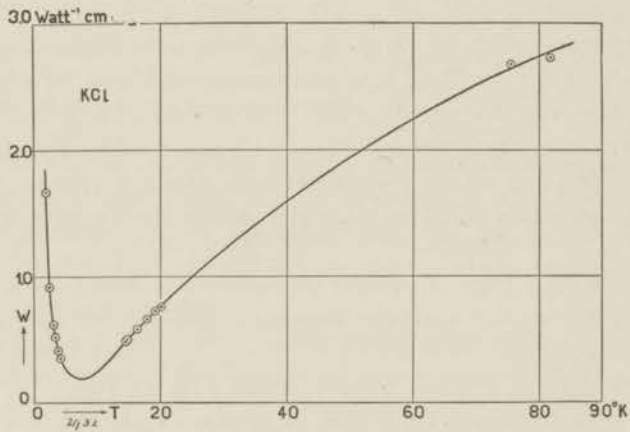


Fig. 17. Spec. warmteweerstand van KCl (staafje I.)

Een vergelijking der door EUCKEN en KUHN¹⁾ opgegeven waarden voor de weerstand van KCl toont voor kristallen van POHL een goede overeenstemming. Tabel VIII geeft de specifieke weerstand van enkele door EUCKEN en KUHN gemeten staafjes.

TABEL VIII.
Warmte weerstand van KCl volgens EUCKEN en KUHN.

Behandeling	$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)
Sylvien. natuurl. kristal	83.0	6.33
Geperste kristalbrij troebel	83.2	3.08
Idem doorschijnend (8000 atm)	83.2	1.72
Uit de smelt (POHL)	83.2	2.45
Geperste kristalbrij (1250 atm)	83.2	4.08
Idem (2500 atm)	83.2	2.67
Idem (8900 atm)	83.2	2.42

Opvallend is in deze tabel de geringe weerstand van vochtig geperst KCl, dat hierna weer doorschijnend werd. Het KCl is door EUCKEN in de vorm van sylvien reeds in vloeibare waterstof gemeten.²⁾ Zooals te verwachten was, is de weerstand van dit mineraal grooter dan van de naderhand onderzochte zuivere kristallen. De procentueele vermindering van de weerstand van het zuurstof- tot het waterstofgebied is echter met de door ons bepaalde in bevredigende overeenstemming. Uit de waarden van EUCKEN: $w_{88^{\circ}\text{K}} = 5,48$ Watt⁻¹ cm en $w_{21^{\circ}\text{K}} = 1,70$ Watt⁻¹ cm, berekent men $\frac{w_{82^{\circ}\text{K}}}{w_{21^{\circ}\text{K}}} = 3,0$, terwijl de metingen aan staafje I deze verhouding tot 3,4 bepalen.

De in tabel VIII vermelde weerstanden toonen verder ten duidelijkste, hoe slecht de overeenstemming tusschen metingen aan éénzelfde materiaal kan zijn.

Daar ook bij zuivere, goed gekristalliseerde stoffen als KBr en KCl een toename van de weerstand bij lage temperaturen gevonden werd, leek een verklaring hiervan door verontreinigingen niet waarschijnlijk.

Zooals in hoofdstuk V nader besproken zal worden, was het ook mogelijk, dat een verklaring voor de weerstandstoename gevonden

1) A. EUCKEN und G. KUHN. Zs. Phys. Chem. **134**. 193. 1928.

2) A. EUCKEN. Phys. Zs. **12**. 1005. 1911.

kon worden in de aanname van reflecties (meer of minder diffuus) van elastische golven tegen de wanden van het staafje. In dat geval zouden metingen aan staafjes van verschillende afmetingen, telkens andere waarden voor de specifieke weerstand opleveren, daar de wand dan een relatief verschillende invloed heeft.

Deze wandinvloed kan men juist bij die temperaturen verwachten, waar de weerstandskromme omhoog buigt.

Eenige KCl-staafjes van verschillende doorsnede en ongeveer gelijke lengte werden nu gemeten. De staafjes zijn genummerd II, II_A en III, waarbij II_A uit het reeds gemeten staafje II geslepen werd. Alle staafjes, I inbegrepen, werden uit het zelfde groote kristal geslepen. De afmetingen der staafjes waren:

II lengte 3,83 cm, ribbe der doorsnede 0,511 cm.

II_A lengte 4,01 cm, ribbe der doorsnede 0,383 cm.

III lengte 2,98 cm, ribbe der doorsnede 0,763 cm.

De resultaten der metingen zijn eveneens in tabel VII gegeven.

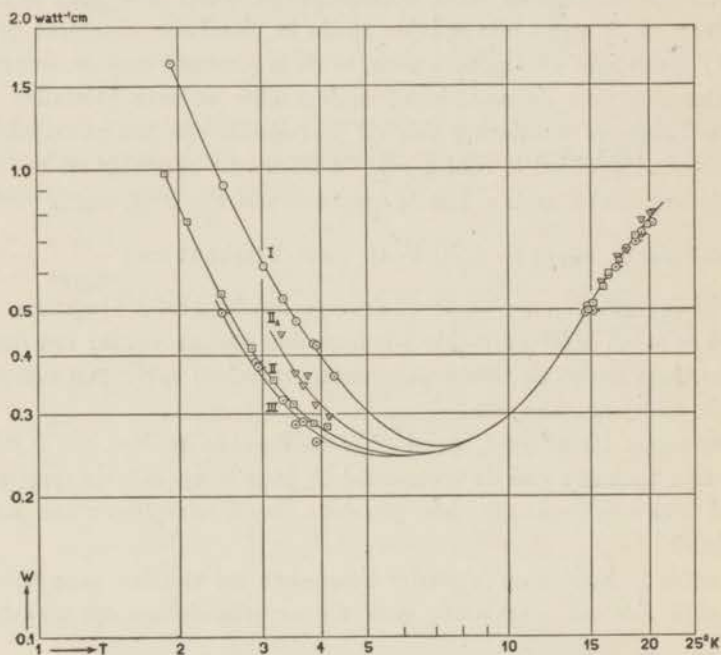


Fig. 18. Dikte-afhankelijkheid van de spec. warmteweerstand van KCl in vloeibaar helium.

en grafisch voorgesteld in fig. 18. In deze figuur is $\log. w$ tegen $\log. T$ uitgezet, om de aansluiting van het waterstof- en het heliumgebied beter te kunnen beoordeelen, en de opstijgende takken der weerstandslijnen te kunnen vergelijken. Overtuigend is in de figuur de overeenstemming der waterstofpunten voor alle staafjes. In het heliumgebied lopen de weerstandslijnen echter sterk uiteen. Voor het dunste staafje I ligt de kromme het hoogst; voor ieder volgend dikker staafje ligt zij lager. De twee dikste staafjes toonen echter een gering verschil, hoewel III toch nog iets lager ligt dan II. *Inderdaad hangt de „specifieke” weerstand dus van de dikte van het staafje af, waardoor dit begrip bij lage temperaturen voor de gemeten dunne staven zijn beteekenis verliest.* Deze uitkomst mag dan ook ten zeerste verrassend genoemd worden.

De ligging der weerstandskrommen der staafjes I, II en II_A is zoodanig, dat bij de laagste heliumtemperaturen voor constante temperatuur de weerstand ongeveer omgekeerd evenredig met de dikte is. Alleen staafje III maakt hierop een uitzondering; een tamelijk plotselinge verzadiging treedt op.

De realiteit van het dikte-effect kon men wegens de volgende mogelijkheid nog betwifelen. Daar het zout zeer bros is, en de kwikringen bij het afkoelen krimpen, is het gevaar voor het ontstaan van kleine scheurtjes in het kristal niet denkbeeldig. Deze konden vooral in staafje I wel waargenomen worden. Deze barstjes zouden tot overgangsweerstanden aanleiding kunnen geven, welke eerst bij lage temperaturen van belang worden. Wij kunnen deze mogelijkheid echter wel geheel uitsluiten, en wel in de eerste plaats, daar de dikte-invloed der doorsnede op de weerstand ook bij kwarts gevonden

TABEL IX.
Warmteweerstand van KCl (staaf IV).

$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)	$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)
20.11	0.743	3.66	0.470
19.17	0.706	3.41	0.483
18.06	0.662	3.21	0.554
17.02	0.617	2.91	0.657
16.07	0.560	2.87	0.691
4.06	0.410	2.62	0.841
3.85	0.440	2.29	1.206

werd (§ 2). Verder maakten metingen aan een vijfde staafje KCl, staafje IV, de reproduceerbaarheid hiervan zeer waarschijnlijk. De doorsnede van dit staafje was achthoekig en had een oppervlak van $0,0626 \text{ cm}^2$. De lengte was 3,3 cm. Tabel IX geeft de uitkomsten.

De oppervlakte der doorsnede van IV ($O = 0,0626 \text{ cm}^2$), is vrijwel gelijk aan die van I ($O = 0,0635 \text{ cm}^2$). De weerstandskrommen van beide staafjes vallen samen, hetgeen zeer onwaarschijnlijk zou zijn, wanneer barstjes de oorzaak van het dikte-effect waren. Men kan niet verwachten, dat in beide staafjes de barstjes de weerstand met hetzelfde bedrag zullen doen toenemen, te meer daar de vorm der doorsnede van IV voor het ontstaan van scheurtjes minder gunstig was.

De dikte-afhankelijkheid van de specifieke weerstand, welke benaming wij toch willen blijven gebruiken, kan dus wel als reëel beschouwd worden. In hoofdstuk V willen wij op de beteekenis van dit effect nader ingaan.

De opstijgende takken der weerstandslijnen van KCl zijn (evenals bij kwarts) in het logaritmisch diagram niet geheel recht, zij vertoonen een geringe kromming. Daar de lijnen vrijwel evenwijdig loopen, is de temperatuurafhankelijkheid van de weerstand voor alle staafjes dezelfde.

§ 6. *Diamant.*

Het onderzoek naar de warmteweerstand van diamant is om verschillende redenen ter hand genomen. In de eerste plaats daar het rooster slechts uit één element, koolstof, is opgebouwd.

Bij de metingen van EUCKEN¹⁾ in 1911 was verder reeds gebleken, dat het gedrag van diamant afwijkend was van dat der andere kristallen, wegens de onafhankelijkheid van de weerstand van de temperatuur. Deze metingen waren echter zeer onreproduceerbaar, zoodat een betrouwbare waarde van de specifieke weerstand dan ook niet te geven was. Het warmtecontact met het diamantje werd met behulp van amalgaam tot stand gebracht. EUCKEN schrijft hierover: "...eine Änderung der Schichtdicke des Amalgams um 0,1 mm, wurde bereits das Resultat um etwa 25 % ändern."

Het was dus van belang een betere kennis van de specifieke weerstand van diamant te verkrijgen, de onafhankelijkheid van de weer-

¹⁾ A. EUCKEN. Phys. Zs. 12. 1005. 1911.

stand van de temperatuur te controleeren, en verder het verloop der weerstandslijn in vloeibaar helium na te gaan.¹⁾ Daar de overgangsweerstand bij de gebruikte methode geëlimineerd worden, was een veel nauwkeuriger bepaling van de specifieke weerstand dan die door EUCKEN verricht mogelijk.

Een diamantsplintertje I van in totaal 6 mm lengte en 0,59 mm² doorsnede werd in het toestel bevestigd. De bepaling der grootte van het oppervlak der doorsnede uit de afmetingen van het staafje, zou wegens de onregelmatige vorm van het splintertje niet nauwkeurig geweest zijn. Deze werd dan ook uit het soortelijk gewicht van diamant in verband met de lengte en het gewicht van het staafje, berekend. Tabel X geeft de uitkomsten.

TABEL X.
Warmteweerstand van diamant (I).

$T(^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)	$T(^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)
21.5	0.082 ⁶	15.6	0.16 ⁴
19.8	0.093 ⁷	4.21	4.5 ²
18.2	0.10 ¹	3.59	6.5 ²
16.7	0.14 ¹	2.99	7.9 ⁸

Het blijkt dus, dat ook de weerstand van diamant bij lage temperaturen sterk toeneemt. De weerstand bij 3 ° K is honderd maal groter dan bij 22 ° K!

In het waterstofgebied loopt de weerstand met dalende temperatuur reeds aanzienlijk op. Indien men $\log w$ tegen $\log T$ uitzet, blijken de meetpunten vrijwel op een rechte lijn (helling -2,5) te liggen. Vanaf 20 ° K tot de laagste heliumtemperaturen toe, kan men de weerstand van diamant dus door constante $T^{-2,5}$ weergeven. De hierin voorkomende macht van de temperatuur is merkwaardigerwijze dezelfde als bij kwarts.

De overgangsweerstand naar de bodem van het toestel was 400 Watt⁻¹, zoodat een meting in vloeibare zuurstof niet goed mogelijk was. Een meting bij hogere temperatuur was evenwel noodig om de temperatuurafhankelijkheid van de weerstand boven 20 ° K te

¹⁾ W. J. DE HAAS and TH. BIERMASZ. Physica V (1) 47. 1938. Comm. Leiden 251 a.

kunnen bevestigen. De contacten werden hierom verbeterd; het staafje werd nogmaals gemeten in vloeibare waterstof, en daarna ook in vloeibare zuurstof. Tabel XI geeft de uitkomsten. Fig. 19 toont de kromme in het waterstofgebied.

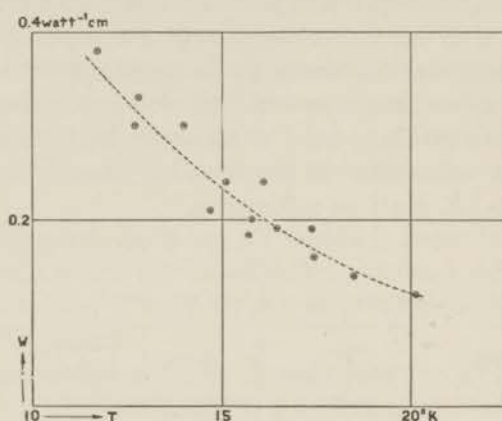


Fig. 19. Spec. warmteweerstand van diamant (staafje I, 2e meting) in vloeibare waterstof.

TABEL XI.

Warmteweerstand van diamant (I, 2e meting).

$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)	$T (^{\circ}\text{K})$	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)
89.4	0.070	15.7	0.18 ³
20.1 ⁵	0.12	15.1	0.24
18.5	0.14	14.7	0.21
17.4 ⁵	0.16	14.0	0.30
17.4	0.19	12.8	0.33
16.4 ⁵	0.19	12.7	0.30
16.1	0.24	11.7	0.38
15.8	0.20	11.4	0.32

Vergeleken met tabel X liggen de waarden over het heele waterstofgebied hoger. De weerstand van het staafje is toegenomen, hetgeen aan verhitting bij het soldeeren der contacten te wijten moet zijn. De meting in vloeibare zuurstof gaf het resultaat $w_{89.4^{\circ}\text{K}} = 0,070$. Deze waarde is kleiner dan die bij kookpunt waterstof, $w_{20.15^{\circ}\text{K}} = 0,12$. Van het zuurstof- naar het waterstofgebied

loopt de weerstand dus iets op; daar de stijging in het waterstofgebied zelf echter sterk is, zal de eerst genoemde toename pas bij naar schatting 24°K beginnen. Wij kunnen dus de onafhankelijkheid van de weerstand met de temperatuur tot 24°K toe, bevestigen.

Fig. 20 toont de kromme over het geheele temperatuurgebied. Het



Fig. 20. Spec. warmteweerstand van diamant.

tusschengebied waterstof-helium werd geteekend volgens de formule $w = 162.T^{-2.5}$.

Een contrôlemeting aan een tweede staafje (II) met behulp der vroeger beschreven kwikbakjesmethode voor diamant, leverde de volgende uitkomsten op (tabel XII).

De totale lengte van II was 9 mm, het oppervlak der doorsnede 0,82 mm². De uitkomsten stemmen met de voorgaande (tabel XI)

TABEL XII.
Warmteweerstand van diamant (II).

T (°K)	w_{spec} (Watt ⁻¹ cm)
20.5	0.13 ⁶
20.1	0.15 ⁴
19.2	0.15 ⁸
18.4	0.18 ²

behoorlijk overeen, in aanmerking genomen de weinige nauwkeurigheid, waarmee de bepaling van de specifieke weerstand kon geschieden. De dikte der kwikringetjes was n.l. vergeleken met de meetlengte van het staafje, welke evenals bij I slechts 2 à 3 mm bedroeg, aanzienlijk. Deze werd hierdoor eenigszins ongedefinieerd, zoodat de specifieke weerstand niet binnen 20 % op te geven was. De specifieke weerstand bedraagt volgens EUCKEN 0,5 Watt⁻¹ cm, wat zeven maal grooter is dan door ons werd gevonden. Het is mogelijk dat onze diamantjes zuiverder waren, waarschijnlijker is echter dat de amalgaamlaagjes en eventueele overgangsweerstand en oorzaak waren van de door EUCKEN gevonden hogere weerstand. Met een specifieke weerstand van 0,07 Watt⁻¹ cm is diamant dan van alle stoffen de beste warmtegeleider bij kamertemperatuur.

HOOFDSTUK V.

Slotbeschouwingen.

Uit de weerstandskrommen der onderzochte stoffen volgt in de eerste plaats, dat de bekende, ongeveer lineaire afname van de warmteweerstand met dalende temperatuur, tot aan temperaturen van vloeibare waterstof of lager toe bevestigd werd.

Bij zeer lage temperaturen treedt echter een weerstandstoename op, waardoor de weerstandskromme (uitgezonderd diamant) een minimum verkrijgt. Het reeds door EUCKEN in 1911 geuite vermoeden, van het bestaan van een groote warmteweerstand bij lage temperaturen, is dus toch bewaarheid. Verder is het opvallend, dat alle onderzochte isolatoren deze weerstandstoename vertoonden.

Daar de gemeten stoffen een zeer verschillende structuur hadden, mogen wij veronderstellen, dat de weerstandstoename bij lage temperaturen een universeele eigenschap der materie is.

Kwarts is hard en heeft een molecuulrooster. Kaliumbromide en kaliumchloride zijn zacht, en bezitten een ionentralie. Diamant als element, met homoöpolaire binding der atomen en van een zeer groote hardheid, neemt weer een afzonderlijke plaats in.

Men mag echter niet veronderstellen, zooals EUCKEN deed, dat de afname der bewegingsenergie der atomen bij dalende temperatuur de energie-overdracht zou bemoeilijken, en dus de weerstand zou doen toenemen. Immers blijven de afstanden der atomen nagenoeg gelijk, en zullen ook de bindingskrachten der atomen in het rooster niet van de temperatuur afhangen. Slechts in het geval, dat de atomen volkomen stilstaan, is er geen warmtetransport meer mogelijk, omdat het bestaan van een golf reeds een beweging der atomen beteekent. Daar dan echter zoowel de energiestroom als het temperatuurverval gelijk nul zijn, wordt de weerstandscoefficiënt ongedefinieerd. Men kan dan w opvatten als $\lim_{i \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{i}$, deze uitkomst behoeft echter niet oneindig groot te zijn.

Het valt dus niet te verwonderen, dat de theorie een voortdurende

daling van de weerstand tot aan het absolute nulpunt toe voorspelde, daar de storing der golven door de warmtebeweging van het rooster bij dalende temperatuur steeds afneemt.

Aan deze verwachting werd echter niet voldaan. Wel liggen de ombuigingspunten in de weerstandslijnen bij lage temperaturen. De experimenten zijn dus niet in overeenstemming met de theorie van PEIERLS, de gevonden uitdrukking

$$w = a T^r e^{-\frac{\theta}{2T}} + b T. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

geeft het gedrag van de weerstand bij lage temperaturen niet weer. Zooals vroeger vermeld, geldt deze formule voor kristallen met puntvormige roosterstoringen; de eerste term stelt de weerstand van het ideale rooster voor, de tweede term geeft de invloed der storingen weer. De roosterstoringen kunnen bestaan uit:

- a. Roosterfouten. Hiertoe behooren b.v. scheurtjes in het materiaal of plaatselijke oriëntatiefouten. Echter zijn ook zéér kleine fouten mogelijk, waartoe de in alle kristallen steeds aanwezige mozaïekstructuur behoort. In diamant o.a. kan deze evenwel zéér gering zijn.
- b. Chemische verontreinigingen.

Daar het kwarts een mineraal is, en dus zeker roosterstoringen heeft, zou men kunnen denken dat hierdoor de weerstandstoename veroorzaakt wordt. In dat geval zou alleen de tweede term van (3) onjuist zijn, en de weerstand van het ideale rooster nog steeds door de eerste term voorgesteld kunnen worden. Het is ook mogelijk, dat de weerstand van het ideale rooster bij lage temperaturen toeneemt, en dat de roosterstoringen betrekkelijk weinig invloed hebben. Metingen aan een ideaal rooster zijn wegens het bestaan der mozaïekstructuur echter uitgesloten.

Een verdere verklaringsmogelijkheid der weerstandstoename bestaat echter nog in de aanname van reflecties van elastische golven aan de wanden van het staafje, wat van invloed op het warmtegeleidingsvermogen zou kunnen zijn. In verband hiermee willen wij wijzen op de toename van de vrije weglengte der golven bij lage temperatuur, welke zeer waarschijnlijk nog veel sterker is dan door formule (2) van hoofdstuk I weergegeven wordt.

Wat de invloed der roosterstoringen betreft, kan men opmerken,

dat hiervan de chemische verontreinigingen zeer waarschijnlijk de weerstandstoename niet veroorzaken. Het zeer zuivere kaliumchloride vertoont n.l. nog een sterke stijging van de weerstand. Een tweede argument is het volgende:

De weerstand van kwarts valt van 90° K tot 10° K zeer snel, ongeveer een factor 40, om daarna eveneens snel, $\sim T^{-2,5}$, weer toe te nemen. Vergelijken wij dit met het gedrag der zouten, dan blijkt de weerstandsvermindering in hetzelfde temperatuurinterval niet zoo snel, slechts een factor 10 te zijn. Hiermee corresponderend geschiedt de weerstandstoename ook veel langzamer, bij $\text{KCl} \sim T^{-1,6}$, bij $\text{KBr} \sim T^{-1,0}$.

Dit zou er op kunnen wijzen, dat er een verband bestaat tusschen het gedrag van de weerstand bij hooge en dat bij lage temperatuur. De snelheid der weerstandstoename zou dus een materie-eigenschap zijn. Het ligt dan echter voor de hand aan te nemen, dat ook de toename zelf een eigenschap der materie is.

Indien wij aannemen, dat het oploopen van de weerstand bij lage temperaturen alleen een eigenschap van het rooster, dus van de zuivere stof is, blijft nog de vraag over, of deze toename een eigenschap van het ideale rooster is, of misschien door roosterfouten (mozaïekstructuur), of wel door reflecties van elastische golven veroorzaakt wordt. De invloed der reflecties zal eerst merkbaar zijn, indien de weglengte der golven vergelijkbaar wordt met de dikte van het staafje, dus bij lage temperatuur. Dan zal men echter ook (hoofdstuk IV) een afhankelijkheid van de weerstand van de staafdoorsnede kunnen verwachten.

Daar dit inderdaad zoowel voor KCl als voor kwarts in vloeibaar helium gevonden werd, mogen wij aannemen dat dan dus ook de vrije weglengte der golven vergelijkbaar met de dikte van het staafje wordt (dus ongeveer twee mm).

De vormafhankelijkheid bij beide stoffen was zoodanig, dat voor dunne staafjes het specifiek geleidingsvermogen bij constante temperatuur evenredig met de diameter was.

Het ligt dus voor de hand, een verklaring der weerstandstoename, dus van de afwijking van formule (3), in het bestaan van reflecties van elastische golven tegen de wanden van het staafje te zoeken. Dat metingen aan staafjes van eindige afmetingen een afwijking van (3) vertoonden, is ook zeer goed denkbaar, daar deze formule

alleen voor oneindig groote periodieke roosters afgeleid is. Voor dunne staafjes ($d \ll l$) kan men de weerstandstoename geheel door reflecties van golven aan de wanden van het staafje verklaren, indien men aanneemt dat deze diffuus zijn.

CASIMIR¹⁾ berekende hiertoe het geleidingsvermogen van een holle buis met een (oneindig dunne) wand, welke naar binnen toe diffuus straalt. Langs de buis werd een lineair temperatuurverval aangenomen, en de totale stralingsenergie berekend, welke de buiswand per seconde door een doorsnee stuurt.

Het op deze wijze berekende geleidingsvermogen bleek evenredig met de straal der buis (vormeffect) en met T^3 te zijn. Dit laatste in overeenstemming met de experimenten aan SiO_2 (en diamant). De uit de soortelijke warmte en acoustische voortplantingssnelheid volgende waarde van de specifieke weerstand van KCl bij zeer lage temperaturen, kwam eveneens tamelijk bevredigend uit. Daar het minimum in de weerstandskromme op zal treden, wanneer l vergelijkbaar met d wordt, kan men verwachten dat de ligging van het minimum voor dunnere staafjes naar hogere temperaturen verschuift.

Voor een dunner staafje zal n.l. reeds bij een hogere temperatuur l vergelijkbaar met de dikte van het staafje worden.

Voor dikkere staafjes, waar de wand weinig invloed meer heeft, toonen zoowel KCl als SiO_2 een neiging tot verzadiging met toenemende staafdikte. Uit de metingen volgt, dat ook de weerstand van het oneindig groote rooster bij lage temperaturen toe zal nemen. Voor staafjes met verzadiging ($d \gg l$), en zeker voor het oneindig groote rooster, kan deze toename niet meer door reflecties aan de wanden der staaf verklaard worden. Men kan zich dan echter voorstellen, dat de invloed van mogelijke reflecties van elastische golven aan de wanden der kristallieten der mozaïekstructuur een rol zal gaan spelen, waardoor weer een diffuse warmtegeleiding tot stand komt. Naarmate de kristallieten kleiner zijn, zal de strooiing der golven door deze reflecties toenemen. Daar het mozaïekkristalliet bij kwarts veel groter is dan bij KCl, zou bij KCl de verzadiging dus eerder optreden; wat inderdaad gevonden werd. De staafdikte waarbij verzadiging optreedt, kan voor KCl op 1 cm, voor SiO_2 op ongeveer

¹⁾ H. B. G. Casimir. Physica V (6). 495. 1938.

3 cm gesteld worden. Een bezwaar is evenwel, dat de verhouding der grootten der mozaïekkristallieten veel grooter is dan de verhouding der verzadigingsdikten voor SiO_2 en KCl. Het is echter mogelijk, dat de reflectiecoëfficiënten der elastische golven voor de kristallieten van beide stoffen verschillend zijn. Het is denkbaar, dat deze inwendige reflecties ook een weerstandstoename bij lage temperatuur zouden kunnen veroorzaken. Wat de grootte en de temperatuurafhankelijkheid van l betreft, kan men formule (1) beschouwen, welke met weinig aannamen afgeleid is. Indien men l oplost, vindt men daarvoor $l = \frac{4}{q\varrho} \frac{\lambda}{c}$.

Daar q en ϱ weinig van de temperatuur afhangen, zal l hetzelfde temperatuurverloop als $\frac{\lambda}{c}$ hebben. Voor hogere temperaturen ($T > 0,5 \theta$) is c ongeveer constant. Daar $\lambda \sim \frac{1}{T}$ is dus ook $l \sim \frac{1}{T}$; l neemt dus met dalende temperatuur toe. Deze toename wordt dus door de afname der warmtebeweging van het rooster veroorzaakt. Voor lagere temperaturen zal l echter nog sterker toenemen, daar de soortelijke warmte dan zeer klein wordt. Voor zeer lage temperaturen wordt l tenslotte minder temperatuurafhankelijk. Voor SiO_2 is λ en $c \sim T^3$, dus l ongeveer constant. De weerstandstoename voor KCl is minder sterk, zoodat hier l nog van de temperatuur afhangt. Dit gedrag van l is ook wel begrijpelijk, daar bij temperaturen lager dan de minimumtemperatuur der (w, T) kromme, de elastische golven door reflecties aan de wanden der mozaïekkristallieten steeds op dezelfde wijze onafhankelijk van de temperatuur gestrooid zullen worden.

Indien men in de gevonden uitdrukking voor l , de waarden $c = \frac{0,00235}{37,3}$ cal/gr 1 , $\varrho = 1,98$, $q = 3,2 \cdot 10^5$ cm/sec, en $\lambda = 4,0,24$ cal/cm voor KCl bij 4°K substitueert, vindt men $l = 1$ mm, wat geheel van dezelfde grootte-orde is als de dikte van het dunste KCl-staafje (2,5 mm). Dit is dus in overeenstemming met het voor dunne staafjes optredende vormeffect. De hierbij voor λ genomen waarde is ongeveer de waarde, die het geleidingsvermogen zou hebben, wanneer

¹⁾ C. W. CLARK. Dissertatie. W. H. KEESOM en C. W. CLARK. Comm. Leiden 238c. 1935.

geen reflecties aan de wand de weerstandstoename zouden veroorzaken (verzadigingswaarde).

Men kan zich verder afvragen, of de weerstand van een kristal bij $T = 0^\circ \text{K}$ oneindig groot is. De metingen aan SiO_2 zijn voortgezet tot $1,7^\circ \text{K}$ toe; de weerstand neemt dan nog steeds op dezelfde wijze toe. In dit verband kunnen wij de metingen van KÜRTI, ROLLIN en SIMON¹⁾ noemen. De grootte-orde van de warmte weerstand van kaliumchroomaluin en ijzerammoniumaluin werd door hen bepaald bij $0,1^\circ \text{K}$. De weerstand van deze stoffen bleek zeer hoog te zijn, en bij dalende temperatuur nog toe te nemen.

Verder volgde uit de weerstandslijnen in vloeibaar helium, dat (uitgezonderd diamant en KBr), de weerstandstoename niet geheel door een enkele macht van de temperatuur voorgesteld kan worden, daar de exponent in dat geval geen constante zou zijn, maar met dalende temperatuur eenigszins zou toenemen. Het is echter zeer de vraag, of dit bij nog lagere temperaturen blijven zal.

Wat de metingen aan diamant betreft, werd ook door ons de onafhankelijkheid van de weerstand van de temperatuur boven 24°K gevonden. Toch moeten wij aannemen, dat ook hier de weglengte der golven met dalende temperatuur toeneemt. Daar diamant een zeer hoge Θ waarde heeft, neemt de soortelijke warmte vanaf kamertemperatuur reeds zeer sterk af. Het geleidingsvermogen λ heeft hetzelfde temperatuurverloop als l c. Daar λ experimenteel constant bevonden werd, zal het product l c dit ook zijn, l zal dus met dalende temperatuur in dezelfde verhouding toenemen, als c afneemt, m.a.w. een zeer snelle toename vertoonen. Wij kunnen dus verwachten, dat reeds voor een betrekkelijk hoge temperatuur, l van de orde van de dikte van het staafje zal zijn. Op deze wijze zou deze hoge temperatuur (24°K), waarbij de weerstandstoename begint, met de soortelijke warmte in verband gebracht kunnen worden. Indien men voor diamant de waarden voor q , c , ϱ en λ bij 24°K in (1) substitueert, vindt men ook inderdaad een waarde voor l , die vergelijkbaar met de dikte van het splintertje was.

De weerstandstoename beneden 24°K zal weer door reflecties van elastische golven tegen de wanden van het staafje veroorzaakt worden.

¹⁾ N. KÜRTI, B. V. ROLLIN and F. SIMON. *Physica* 3 (4), 266. 1936.

In het algemeen zal voor een kleinere waarde der soortelijke warmte per cm^3 bij lage temperatuur de ligging van het minimum der (w, T) kromme bij hogere temperaturen zijn. Daar de weerstandstoename bij lage temperaturen een mogelijke verklaring zou kunnen vinden in het bestaan van reflecties van elastische golven, hetzij aan de wanden van het staafje, hetzij inwendig aan de wanden der mozaëkkristallieten, kan de theoretische uitkomst voor de warmteweerstand (formule (3)), voor het geval van een oneindig groot ideaal rooster zonder mozaïekstructuur, nog behouden blijven. De weerstandstoename en het vormeffect zullen steeds gelijktijdig optreden, daar beide verschijnselen door reflecties van elastische golven verklaard kunnen worden.

SUMMARY.

This dissertation describes a research on the thermal conductivity of crystals which are electrical insulators. In these crystals, energy only can be transported by elastic waves, since free electrons which are chiefly responsible for the conductivity of metals, are here absent.

The most important theoretical treatments of this problem have been given by DEBIJE and PEIERLS. The final conclusion of PEIERLS for the resistance w as a function of the temperature T , is, that for

low temperatures $w = a T^v e^{-\frac{\theta}{2T}} + b T$ in which a , b and v are constants. According to this formula w will be zero at 0°K . So an investigation of the resistance of different substances: SiO_2 , KCl , KBr and diamond at low temperatures was undertaken. We described the experimental method and the apparatus in chapters II and III. The resistance of the rods has always been measured in vacuum by means of resistancethermometers. The method was such, that transition-resistances, which often influence the results, were eliminated; as the temperatures were measured at two spots on the rod itself. The thermometers consisted of small copper cylinders, on which a leadwire, soldered to one of phosphorbronze was wound. The phosphorbronze was used in liquid helium, the leadwire at higher temperatures. The heatcontact between the rod, the thermometers and the heatingbody was generally made with the aid of mercury (amalgam) rings. The results of the measurements are given in chapters IV and V. At higher temperatures we found the well-known diminution of the resistance proportional to T . At low temperatures, however, the resistance of all measured substances increases very strongly, so that a minimum in the (w, T) curve arises.

The resistance of diamond too increases very strongly at low temperatures, yet the (w, T) curve shows no minimum; the resistance at higher temperatures being independent of temperature. The rise in resistance of SiO_2 // and \perp is proportional to $T^{-2.5}$, of KBr proportional to $T^{-1.0}$, of KCl to $T^{-1.6}$. Diamond shows an increase in resistance at low temperatures, which is as in the case of quartz, is

proportional to $T^{-2.5}$. These powers of T are generally only averages; for the most part the resistance curves cannot be represented by a single power of T . The increase in resistance at low temperatures seems to be a general property of matter, the substances examined being very different of structure.

The temperature of minimum resistance of SiO_2 is 10°K ; of KBr and KCl about 7 or 7.5°K . The increase of the resistance of diamond begins already at 24°K .

At temperatures for which the resistance increases (liquid helium), the "specific" resistance of KCl and SiO_2 has found to be dependent on the thickness of the rod. The conception of "specific" resistance therefore loses its sense at these temperatures. This dependence is such that the calculated specific resistance for a thick rod is smaller than for a thin one. If the thickness is not too great (diameter smaller than about 2 mm), the "specific" resistance is inversely proportional to the diameter of the rod. For increasing thickness, however, a saturation of the specific resistance was established. In the case of KCl this saturation is reached at 1 cm diameter, for SiO_2 the saturation will be reached, we estimate, at 3 cm .

As to the theoretical interpretation of these phenomena, we can remark first, that the formula of PEIERLS does not agree with the experiments. This formula gives a resistance zero at $T = 0^\circ \text{K}$, while for all substances an increase at low temperatures has been found. The formula of PEIERLS, however, having been derived for infinite periodic lattices; it was possible that measurements on rods of finite dimensions would show a deviation from the theoretical curve. This deviation then might be the increase in resistance at low temperatures.

The increase, and also the form-dependence, now, can be explained by the hypothesis, that reflections of elastic waves from the walls of the rod become of great importance, if the mean free path l of these waves becomes comparable with the thickness of the rod. These reflections will be diffuse. For thin rods the wall has a greater influence than for a thick one, which is the reason for the formdependence. By applying a formula of DEBIJE, which expresses a connection between the specific heat, l and the thermal conductivity, we calculated the value of l at a temperature, lower than that of mini-

mum resistance. Indeed it appeared, that then l was comparable with the diameter of the rod.

With the aid of the same formula, it could be shown, that the high value of the temperature, at which the increases in resistance of diamond begins, can be brought in connection with the specific heat. As a rule, for other substances, the position of the minimum will shift to higher temperatures, when the specific heat per cm^3 at low temperatures is smaller. If the thickness of a rod is so great, that saturation is reached, l will be small compared with the diameter. In that case the value of l probably will be determined by the rate of scattering caused by reflections of elastic waves from the walls of the mosaic-crystals. These reflections will cause an increase in resistance too for the infinite lattice.

The saturation for increasing thickness in the case of KCl being reached sooner than for quartz, the scattering of the waves in the former case will be greater, which perhaps can be brought in connection with the dimensions of the mosaic-crystals and the reflection coefficients of the elastic waves. Summarizing, we may say, that the hypothesis of reflections of elastic waves, from the walls of the rod, or from the walls of the mosaic-crystals, has made it possible to describe the different phenomena from one point of view. The theoretical expression of PEIERLS can be kept for the case of an infinite "ideal" lattice without mosaic-structure.

