

ONDERZOEKINGEN OVER DE
WARMTEGELEIDING
BIJ LAGE TEMPERATUREN

DOOR

H. BREMMER

DE VOORPOST
ROTTERDAM

BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA

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

Universiteit Leiden



1 395 431 3

ONDERZOEKINGEN OVER DE WARMTEGELEIDING
BIJ LAGE TEMPERATUREN



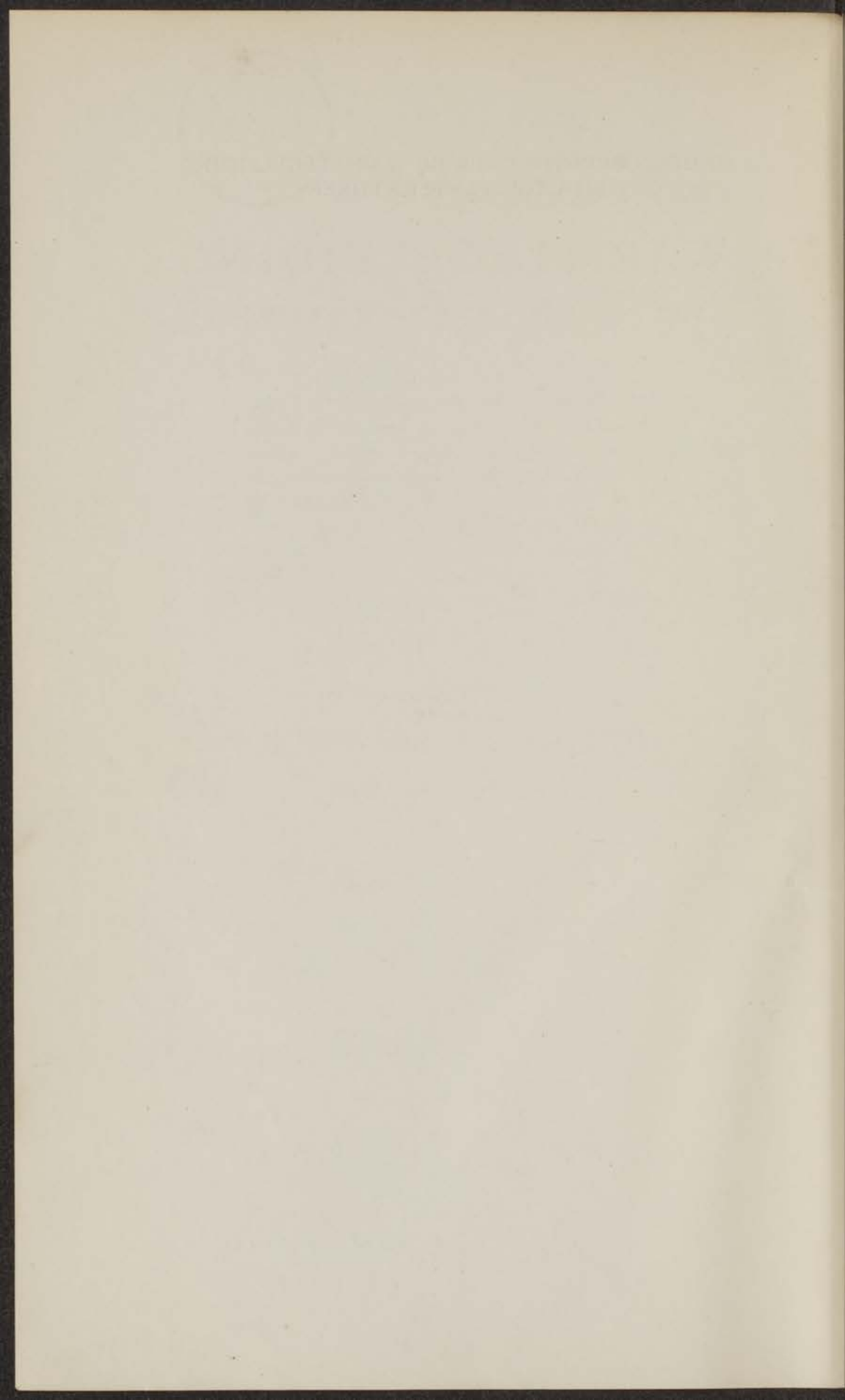
WARMTEGELEIDING
BIJ LAGE TEMPERATUREN

WARMTEGELEIDING
BIJ LAGE TEMPERATUREN



HENDRICUS BREMERS

kast dissertaties



ONDERZOEKINGEN OVER DE
WARMTEGELEIDING
BIJ LAGE TEMPERATUREN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUUR-
KUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
Dr. W. VAN DER WOUDE, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,
TE VERDEDIGEN VOOR DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE OP DONDERDAG
20 DECEMBER 1934 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR.

DOOR

HENDRICUS BREMMER,

GEBOREN TE 's-GRAVENHAGE

DE VOORPOST
ROTTERDAM

ONDERZOEKINGEN OVER DE
WARMTEGELLEIDING
BIJ LAGE TEMPERATUUR

WETENSCHAPPELIJK INSTITUUT
VAN DE UNIVERSITEIT
VAN LEIDEN
FYSICA
DE WARMTEGELLEIDING
BIJ LAGE TEMPERATUUR
DOOR
DR. H. A. LORENTZ
VAN DE FYSICA
VAN DE UNIVERSITEIT
VAN LEIDEN
1895

AAN MIJN OUDERS



HENDRICKUS BREMMER

DE WARMTEGELLEIDING

DE VOORST
ROTTERDAM

Op verzoek van mijn promotor,
Prof. Dr. W. J. DE HAAS,
blijft de gebruikelijke voorrede
achterwege.



THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637



INHOUD

INLEIDING 1

HOOFDSTUK I

DE METHODEN VAN ONDERZOEK 4

HOOFDSTUK II

DE METINGEN VAN DE WARMTEGELEIDING
VAN ZUIVERE METALEN 27

HOOFDSTUK III

DE METINGEN VAN DE WARMTEGELEIDING
VAN LEGERINGEN 53

HOOFDSTUK IV

DE WARMTEGELEIDING VOLGENS DE MO-
DERNE ELECTRONENTHEORIEËN 71

HOOFDSTUK V

SLOTBESCHOUWINGEN 94

INHOUD

HOOFDSTUK I	DE METHODEN VAN ONDERZOEK	1
HOOFDSTUK II	DE METINGEN VAN DE WARMTELEIDING VAN ZUIVERE METALLEN	11
HOOFDSTUK III	DE METINGEN VAN DE WARMTELEIDING VAN LEGERINGEN	27
HOOFDSTUK IV	DE WARMTELEIDING VOLGENS DE MODERNE ELEKTROTHEORIEËN	51
HOOFDSTUK V	SLÖTTRECHTINGEN	61

INLEIDING

Sinds de tijd, dat het begrip warmtegeleidingscoëfficiënt in de natuurkunde ingevoerd werd, zijn bij kamertemperatuur voor zeer veel materialen warmtegeleidingsmetingen verricht. Evenals de specifieke elektrische weerstand, is ook de absolute waarde van de warmtegeleidingscoëfficiënt van een bepaalde stof moeilijk zeer nauwkeurig te bepalen; terwijl echter voor de electriciteitsgeleiding relatieve waarden gemakkelijk te meten zijn, is dit voor de warmtegeleiding in veel mindere mate het geval, omdat de foutenbronnen voor warmtegeleidingsmetingen zooveel grooter zijn. Deze foutenbronnen zijn voornamelijk:

- 1°. de moeilijkheid om een stuk materiaal, waarvan men de warmtegeleiding meten wil, in een volkomen warmte-isoleerende omgeving te brengen, terwijl dat voor de elektrische metingen, in practisch alle voorkomende gevallen, de omringende atmosferische lucht een voldoende isolator vormt,
- 2°. de moeilijkheid om de warmtetoe- of afvoer door straling óf te elimineeren óf wel op betrouwbare wijze in rekening te kunnen brengen.

Toen men reeds vele warmtegeleidingcoëfficiënten gemeten had, ontwikkelde zich de electronentheorie. Volgens deze theorie zijn in een metaal de daarin aanwezige vrije electronen zoowel dragers van de elektrische- als van de warmtestroom. Er was dus te verwachten, dat de theorie een verband zou geven tusschen het elektrische- en het warmtegeleidingsvermogen, en het resultaat was de bekende regel van Wiedemann

Franz $\frac{\varrho}{wT} = L$, waarin ϱ de elektrische weerstand, en

$w = \frac{1}{\lambda}$ de z.g. warmteweerstand voorstelt; L is een univer-

seele constante en de formule zegt dus, dat voor eenzelfde materiaal de constante L onafhankelijk van de temperatuur is, en bovendien dat deze constante voor alle materialen even groot moet zijn. Deze wet van Wiedemann Franz werd het beste aanknooppingspunt voor de theorie aan de experimenten, omdat in de formule alleen direct meetbare grootheden voorkomen; in de formules daarentegen voor ϱ en w afzonderlijk, komt

de z.g. vrije weglengte van de electronen voor, een grootheid, die sterk afhangt van de onderstellingen waarvan men uitgaat.

De electronentheorie van Lorentz gaf nu voor L de waarde $3 \frac{k^2}{e^2}$ waarin k de constante van Boltzmann en e de lading van het electron voorstelt. Latere kleine wijzigingen van de electronentheorie gaven andere waarden van L , maar waarden, die onderling nooit veel verschilden.

Het vele waarnemingsmateriaal dat bij kamertemperatuur verzameld was, voldeed in groote trekken aan de gevonden wet van Wiedemann Franz, d.w.z. dat voor de meeste metalen en legeringen de verschillen tusschen de experimenteele en theoretische waarden van $\frac{\rho}{wT}$ niet grooter waren dan ongeveer 20 %.¹⁾

Langzamerhand volgden nu ook warmtegeleidingsmetingen bij lagere temperaturen, ongeveer tot -190°C ; hierbij bleek dat de warmtegeleiding bij afnemende temperatuur in het algemeen iets toenam, maar minder dan het electriche geleidingsvermogen, terwijl nog geen sterke afwijkingen van de wet van Wiedemann Franz gevonden werden. Eerst bij metingen tot aan het temperatuurgebied van vloeibare waterstof, vooral gedaan door Meissner en door Grüneisen en Goens kwamen grootere afwijkingen voor.

In denzelfden tijd, waarin de metingen tot lagere temperaturen voortgezet werden, kwamen gewijzigde modellen van de electronentheorie. Sommerfeld paste voor het eerst de z.g. Fermi-statistiek in plaats van de vroegere Boltzmann-statistiek toe op de formules van Lorentz; evenals bij Lorentz werd een vrije weglengte ingevoerd, en het resultaat was nog steeds de wet van Wiedemann Franz, maar met voor L de numerieke waarde $\frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2}$. Bij het geheel quantummechanisch gedachte model van Bloch wordt niet meer van te voren een vrije weglengte ingevoerd, maar berekend op welke wijze overeenkomstig het aangenomen model de electronengolven bij hun voortbeweging gecoörd worden. Bij de berekening van Peierls

1) Voor een overzicht van waarden van $\frac{\rho}{wT}$ raadplege men bijv. een artikel van Meissner, *Jahrb. Rad.* 17, 229, 1920.

van de warmtegeleiding bij lage temperaturen volgens dit model, blijkt nu de wet van Wiedemann Franz niet meer geldig te zijn, zooals in overeenstemming is met de metingen.

Nadat het verschijnsel van de suprageleiding ontdekt was, kwam de vraag of gelijktijdig met het oneindig groot worden van het electriche geleidingsvermogen, overeenkomstig de wet van Wiedemann Franz ook het warmtegeleidingsvermogen onbepaald zou toenemen. Weliswaar gaat de regel van Wiedemann Franz voor lage temperaturen niet meer op, maar wel blijft als algemeene regel een groot electriche geleidingsvermogen gepaard gaan met een groote warmtegeleiding. In de gedachtengang, dat warmtesuprageleiding nog mogelijk zou zijn, hebben Onnes en Holst de warmtegeleiding gemeten van vast kwik, bij een temperatuur even boven en een temperatuur even onder het electriche sprongpunt, en het resultaat was een eindig blijven van de warmtegeleiding.¹⁾ Hiermee was natuurlijk nog niet bewezen, dat de warmtegeleiding niet beïnvloed zou worden door het optreden van de suprageleiding; immers in de $\omega - T$ kromme zou bij de sprongpunttemperatuur een discontinuïteit of knik kunnen bestaan. Het doel van de metingen, in dit proefschrift beschreven, was nu nader te onderzoeken of in het algemeen het optreden van de suprageleidende toestand invloed heeft op de warmtegeleiding.

We zullen nu eerst de voor deze onderzoeken gebruikte meetmethoden bespreken, daarna de verkregen resultaten, en ten slotte deze resultaten vergelijken met wat de bestaande theorieën kunnen zeggen.

1) H. Kamerlingh Onnes en G. Holst, Comm. Leiden N^o 142 c., 1914.

HOOFDSTUK I

DE METHODEN VAN ONDERZOEK

§ 1. *Indeeling van algemeene methoden voor warmtegeleidingsmetingen.*

Alle warmtegeleidingsmetingen kan men onder brengen in twee rubrieken:

1°. metingen met een stationnaire,

2°. metingen met een niet-stationnaire toestand.

Bij de stationnaire metingen is de temperatuurverdeeling langs het te meten lichaam overal onafhankelijk van den tijd; gaat er in deze toestand door het lichaam een energiestroom i en heeft men twee isotherme oppervlakken van de temperaturen T_1 en T_2 , dan geldt voor de warmteweerstand w van het gebied tusschen deze beide oppervlakken de vergelijking

$$i = \frac{T_1 - T_2}{w}$$

Deze vergelijking is het analogon van de wet van Ohm voor de electriche stroom, maar er is een groot verschil dat reeds dadelijk een beperking oplegt aan de wijze van meten. Bij de electriche stroom is toch de weerstand ϱ bij metalen onafhankelijk van het potentiaalverschil $V_1 - V_2$; bij de warmtegeleiding is echter w afhankelijk van de temperatuur en daarom moet men bij metingen in temperatuurgebieden, waar w sterk van de temperatuur afhangt, het temperatuurverval $T_1 - T_2$ klein maken.

Bij de niet-stationnaire metingen bepaalt men op een of andere wijze op minstens twee plaatsen in het lichaam het verloop van de temperatuur als functie van den tijd. Dit verloop hangt niet alleen af van de warmtegeleiding, maar ook van de soortelijke warmte; een aanwezig temperatuurverval zal immers gemakkelijk gestoord kunnen worden zoowel door een goede warmtegeleiding als ook door een kleine soortelijke warmte. De vergelijking, die in een volkomen homogeen lichaam de temperatuur bepaalt, luidt:

$$\Delta T - \frac{1}{A} \frac{\partial T}{\partial t} = 0.$$

In deze formule treedt als coëfficiënt op $A = \frac{\lambda}{\rho c}$ (c de soortelijke warmte, ρ de dichtheid), de z.g. temperatuurgeleidingscoëfficiënt, in tegenstelling met λ , die de stationnaire toestanden bepaalt.

Bij de niet-stationnaire methoden moet men dus, om λ te leeren kennen, door een afzonderlijke proef een waarde van c bepalen of deze aannemen uit andere metingen. Verder moet men een temperatuurverloop met de tijd meten, maar behoeft geen energiestroom te kennen. Bij de stationnaire metingen moet men minstens twee temperaturen en een energiestroom bepalen, en de berekening van λ is veel eenvoudiger. In het algemeen kan men zeggen, dat de stationnaire methoden nauwkeuriger zijn.

§ 2. *Nadere beschouwing van de stationnaire methoden.*

Bij de stationnaire methoden heeft men noodig een stationnaire energiestroom. De zijdelingsche warmtetoe- of afvoer door straling, geleiding en convectie moet zooveel mogelijk vermeden worden. De geleiding en convectie elimineert men tegenwoordig meestal door te meten in hoogvacuum; de straling is bij lage temperaturen gewoonlijk te verwaarloozen, bij hooge temperaturen kan men haar verkleinen door het oppervlak zooveel mogelijk spiegelen te maken en eventueel ruw te berekenen; relatieve waarden van de warmtegeleidingscoëfficiënten van twee verschillende stoffen vindt men verder vaak door voor beiden een oppervlaktelaag van dezelfde samenstelling te gebruiken; de invloed van de straling is dan in beide gevallen even groot en behoeft niet bekend te zijn.

Bij de oudere metingen werd de energiestroom meestal geleverd door een lichaam, dat op een hoogere temperatuur werd gehouden (warmtereservoir); de grootte van de energiestroom wordt dan gemeten, nadat deze gepasseerd is door het te onderzoeken lichaam, b.v. door hem op te vangen in een ijscalorimeter. Tegenwoordig wordt de energie bijna steeds als Joulesche warmte in een afzonderlijke stookspiraal ontwikkeld en uit stroom en spanning gemeten, juist voordat zij in het te onderzoeken lichaam komt. Ook kan men de noodige energie in het te onderzoeken lichaam zelf ontwikkelen, door hier een electriche stroom doorheen te sturen (methode van Jaeger en

Diesselhorst ¹⁾); in dit laatste geval bepaalt men feitelijk rechtstreeks de verhouding van electriche geleiding en warmtegeleiding en kan de warmtegeleiding berekenen doordat de electriche weerstand ook afzonderlijk gemeten is.

De temperatuur, die men bij de stationnaire methode op twee plaatsen moet kennen, wordt bijna steeds met thermo-elementen afgelezen; men kan echter ook een weerstandsthermometer, gasthermometer enz. gebruiken, maar deze hebben alle het nadeel van een grootere ruimte noodig te hebben. Bij de wijziging van de methode van Jaeger en Diesselhorst door Kohlrausch, is de onderzoekingsdraad zelf ook nog thermometer, d.w.z. uit de verandering van zijn weerstand, met en zonder energiestroom, besluit men tot de temperatuursverandering in de draad; de draad is dus nu tegelijkertijd meetdraad, stooklichaam en thermometerdraad.

§ 3. *Keuze van methoden voor lage temperaturen.*

Wanneer men zich bepaalt tot de stationnaire methoden, heeft men zich verder af te vragen:

- 1°. hoe brengt men de energiestroom tot stand,
- 2°. hoe meet men op twee plaatsen de temperatuur.

Wat de energiestroom betreft, werd voor lage temperaturen steeds electricch ontwikkelde warmte gebruikt; de warmtestroom calorimetrisch te bepalen, nadat hij door de meetstaaf heengegaan is, zou te ingewikkeld worden. Verder zou men de methode van Jaeger en Diesselhorst toe kunnen passen, om de meetstaaf zelf tevens als stookdraad te gebruiken; voor dikke draden heeft dit het bezwaar, dat men grootte stookstroomen moet gebruiken om een voldoende groot temperatuurverval te verkrijgen; bij dunne draden is dit niet het geval, maar deze hebben, wanneer niet de specifieke warmteweerstand zeer klein is geworden, het bezwaar, dat men langen tijd moet wachten op de instelling van de stationnaire toestand. Voor suprageleiders is, zooals men gemakkelijk inziet, de methode van Jaeger en Diesselhorst volkomen onbruikbaar.

De temperatuurbepaling wordt bij zeer lage temperaturen moeilijk met de middelen, die voor hooge temperaturen gebruikelijk zijn. In de eerste plaats worden thermo-elementen, die

¹⁾ Meissner, Ann. d. Ph. 47, 1001, 1915.

bij hooge temperaturen het meest gebruikt worden als thermometers voor warmtegeleidingsmetingen, bij lage temperaturen steeds ongevoeliger; tot aan het kookpunt voor vloeibare waterstof hebben Grüneisen en Goens thermo-elementen kunnen gebruiken, maar in het temperatuurgebied van vloeibaar helium wordt de thermokracht per graad altijd zeer klein. Evenzoo worden weerstandsthermometers voor heel lage temperaturen steeds ongevoeliger want zelfs bij de zuiverste metalen begint dan de temperatuurafhankelijke restweerstand een groote rol te spelen. Een belangrijk voordeel van de gasthermometer is, dat zijn temperatuurgevoeligheid voor alle temperaturen even groot is. Bij onze meeste metingen werd daarom een gasthermometer gebruikt. Door deze met helium te vullen was hij te gebruiken tot aan de temperatuur, waarbij het helium vloeibaar zou worden; nog heel dicht boven deze temperatuur gedraagt de gasdruk zich nog ongeveer als voor een ideaal gas.

Terwijl de temperatuursmeting voor zeer lage temperaturen dus in vele opzichten moeilijk wordt, worden twee andere verschijnselen bij lage temperaturen gunstiger voor het meten:

- 1°. wordt de warmtetoevoer van buiten af door straling in het algemeen volkomen verwaarloosbaar,
- 2°. gaat de instelling van de stationnaire toestand veel sneller dan bij hooge temperaturen, doordat de temperatuurgeleidingscoëfficiënt λ zooveel grooter is; dit komt vooral door de sterke afname van de soortelijke warmte.

§ 4. *Beschrijving van het toestel met gasthermometer.*

Het gebruikte toestel komt in hoofdzaak overeen met de door Grüneisen en Goens gebruikte apparatuur, maar verschilt er voornamelijk van door het gebruik van een gasthermometer inplaats van thermo-elementen.

In fig. 1 is het toestel, dat in zijn geheel gedompeld was in een cryostaat met een vloeibaar gas, afgebeeld. Het bestaat uit een cylinder van messing V, die langs de nieuwzilveren buis t door een kwikdiffusiepomp op hoogvacuum gepompt kon worden. Midden in de cylinder bevindt zich het reservoir R van een gasthermometer, die opgehangen is aan een in eenige spiralen gewonden capillair; deze capillair vormt tevens de verbinding

van het reservoir met de manometer buiten de cryostaat. De cylinder V en het reservoir R hadden beiden een roodkoperen bodem, resp. f en b; deze bodems hadden ieder een verhooging h, waarin een gat en waarin de uiteinden van het meetstaafje w vastgesoldeerd werden. Het reservoir R was omgeven door een cylinder van messing k, die door drie schroefjes n vastgemaakt was aan de bodem van de gasthermometer. Op deze cylinder

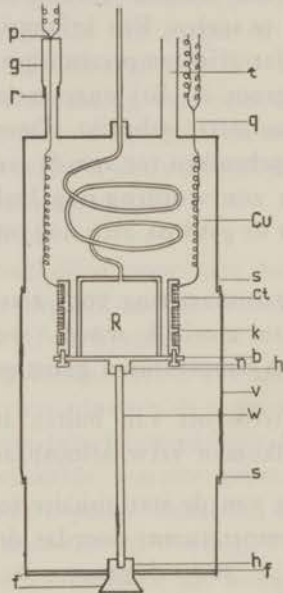


Fig. 1.

was de stookdraad gewonden, die bestond uit een constantaandraad van 300 à 500 Ohm. Door een stookstroom door deze draad te sturen, werd dus een warmtestroom via de bodem b van de gasthermometer door het meetstaafje heen gevoerd en afgeleid naar het vloeistofbad. De toevoerdraden Cu van het stooklichaam waren lange dunne koperdraadjes; de eene van hen was bij q vastgesoldeerd aan V, de andere ging geïsoleerd door de wand van V heen; dit was mogelijk door een overgangstukje van platinadraad, dat ingesmolten was in het glazen hulsje g, dat op zijn beurt door een aangesmolten platinaring r weer bevestigd was aan V.

Gedurende de metingen heeft het onderste uiteinde van w

dezelfde temperatuur als de koperen bodem f, d.w.z. de temperatuur T_0 van de vloeistof in de cryostaat. Deze temperatuur bepaalde men met een platina-weerstandsthermometer, die in de vloeistof gedompeld was. Alleen bij de metingen in vloeibaar helium werd T_0 afgeleid uit de dampdruk. De koperen bodem b tusschen de gasthermometer en het bovineinde van w had een te verwaarloozen warmteweerstand; wanneer w echter vastgesoldeerd moest worden met een ander materiaal dan waaruit het bestond, moest voor de zeer lage temperaturen een correctie aangebracht worden voor de overgangsweerstand, die hierbij ontstond.

De gasthermometer werd bij kamertemperatuur met heliumgas gevuld. Om tijdens de metingen een druk te hebben van $\frac{1}{2}$ à 1 atmosfeer (het drukgebied dat het eenvoudigst was voor aflezingen met een kathetometer), werd de begindruk zóó gekozen, dat b.v. bij metingen in vloeibare waterstof bij het kookpunt de druk ongeveer 50 cm. bedroeg; bij metingen in vloeibare zuurstof zorgde men, dat de druk dezelfde waarde ongeveer had bij het kookpunt van zuurstof. Omdat men op deze wijze een hoeveelheid gas gebruikt, die grooter is naarmate men in een lager temperatuurgebied wil meten, werd de nauwkeurigheid, waarmee men kleine temperatuurverschillen kon meten, het grootst bij de metingen bij de laagste temperaturen. Zoo was in het gebied onder het kookpunt van helium nog een verschil van $0,001^\circ$ af te lezen. Wilde men meten in het laagste gedeelte van het temperatuurgebied van vloeibaar helium, b.v. ongeveer tot 1°K , dan moet men de begindruk van het helium weer kleiner maken, om een vloeibaar worden van het gas te voorkomen; daardoor werd dan de meetnauwkeurigheid weer kleiner.

Voor iedere meting werd de gasthermometer vergeleken met de platinathermometer. Om deze ijking mogelijk te maken, liet men een kleine hoeveelheid gas in de ruimte V, om een volledig temperatuurevenwicht in V te verkrijgen; zonder dit gas toe te laten zou het in het algemeen veel te lang duren voordat dit evenwicht bereikt wordt. Wanneer er evenwicht is, vergelijkt men de druk van de gasthermometer met de temperatuur T_0 , die men afleidt uit de geijkte platinathermometer. Alleen bij de metingen in vloeibaar helium werd nooit gas toegelaten; het temperatuurevenwicht stelde zich dan toch snel

genoeg in, door de geringe warmtecapaciteit van het warmte-reservoir en door de groote warmtegeleiding van het staafje W; het telkens opnieuw wegpompen van het gas na iedere ijking zou bovendien zeer tijdroovend geweest zijn.

Om beurtelings met andere materialen te meten, bestond V uit drie stukken; het middelste stuk s was met Wood's metaal aan het bovenste stuk en onderste stuk vastgesoldeerd. Door de naden bij s open te smelten, liepen andere soldeernaden van tin of hardsoldeer geen gevaar en kon men het apparaat open maken. Na een nieuw meetstaafje gemonteerd te hebben, werden de naden opnieuw met Wood's metaal dichtgemaakt.

§ 5. De berekening van de metingen.

De temperaturen T_1 aan het bovineinde van W worden afgeleid uit de druk van de gasthermometer. Een correctie moet aangebracht worden voor het schadelijk volume en voor de invloed van de 2de viriaalcoëfficiënt van het helium. De laatste correctie is het grootst voor de metingen in vloeibaar helium; door bij veel temperaturen de gasthermometer te calibreeren, kan meestal door directe interpolatie de temperatuur voldoende nauwkeurig berekend worden. Uit de metingen van Keesom, Weber en Schmidt ¹⁾ volgt, dat geen correctie aangebracht behoeft te worden voor het thermomoleculaire drukverschil, d.w.z. voor het verschil $p_1 - p_2$ tusschen de druk p_1 aan het eind van de gasthermometercapillair bij de manometer, waar kamertemperatuur heerscht, en de druk p_2 aan het andere uiteinde bij het reservoir R, en dat de te meten lage temperatuur heeft. Bij de gegeven dikte van de capillair werd bij de metingen bij de laagste heliumtemperaturen deze correctie slechts van de orde van de meetfouten.

Voor de bepaling van de warmtestroom i waren de punten p en q verbonden met de stroom leverende accu's, in serie met een potentiometerschakeling en een milli-ampèremeter \bar{A} , en bovendien met een tweede milli-ampèremeter V, in serie met een bekende weerstand R (zie fig. 2). Deze tweede meter deed dienst als voltmeter; de spanning tusschen p en q werd berekend uit het product van de stroom door V en van de som van de weerstand R en de inwendige weerstand van V. De

¹⁾ W. H. Keesom, Sophus Weber en G. Schmidt, Comm. Leiden n° 202 c. 1929.

stroom door de constantaandraad C_t was het verschil van de stroom door A en door V . Uit deze verschilstroom en de spanning vindt men de energie, die in de heele constantaandraad C_a tezamen met de toevoerdraden C_u tot aan p en q ontwikkeld wordt; de weerstand van de einden toevoerdraad was echter te verwaarloozen ten opzichte van de weerstand van de constantaandraad.

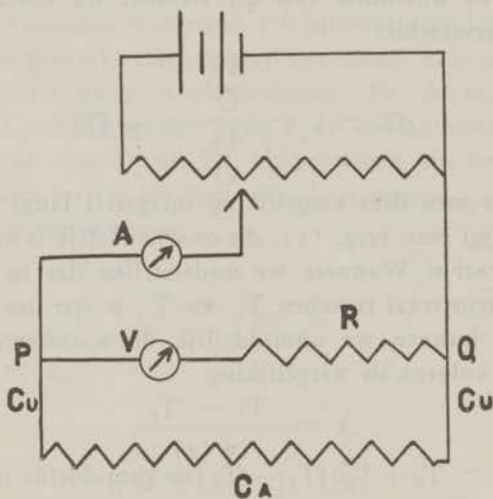


Fig. 2.

Wanneer nu in de stationnaire toestand bij een energiestroom i de temperaturen resp. aan boven- en ondereinde van W T_1 en T_2 zijn, dan is, wanneer de warmteweerstand niet van de temperatuur afhangt

$$i = \frac{T_1 - T_0}{w}$$

Brengt men de temperatuurafhankelijkheid in rekening, dan is

$$i = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{w(T)} \quad (1)$$

waarin $w(T)$ de warmteweerstand voorstelt van het geheele staafje, wanneer dit overal de temperatuur T had. Bij de afleiding van (1) onderstellen we, dat de correcties, die in de volgende paragraaf besproken zullen worden, reeds aangebracht zijn. Is O de doorsnee van een element dx van het staafje, dat

de temperatuur T heeft, dan is de warmteweerstand van dit element blijkbaar

$$\frac{\frac{dx}{O}}{\int \frac{dx}{O}} w(T)$$

In de noemer moet men integreeren langs het geheele staafje. Tusschen de uiteinden van dit element dx bestaat nu een temperatuurverschil:

$$dT = i \frac{\frac{dx}{O}}{\int \frac{dx}{O}} w(T)$$

Wanneer men deze vergelijking integreert langs het geheele staafje, krijgt men verg. (1), die onafhankelijk is van de vorm van het staafje. Wanneer we onderstellen dat in het kleine temperatuurinterval tusschen T_0 en T_1 een lineaire functie van T is, kunnen we onmiddellijk de warmteweerstand w berekenen volgens de vergelijking

$$i = \frac{T_1 - T_0}{w(\tau)} \quad (2)$$

Hierin is $\tau = T_0 + \frac{1}{2} (T_1 - T_0)$ de gemiddelde temperatuur van het staafje.

Wanneer $w(T)$ geen lineaire functie van T is, kunnen we in (1) $\frac{1}{w(T)}$ ontwikkelen volgens de Taylorreeks en wanneer we van deze reeks slechts de beide eerste termen gebruiken, vinden we in plaats van (2) de vergelijking:

$$i = \frac{(T_1 - T_0)^2}{24} \left\{ \frac{d^2 \left(\frac{1}{w} \right)}{dT^2} \right\}_{T=\tau} = \frac{T_1 - T_0}{w(\tau)} \quad (3)$$

Door nu $w(\tau)$ voorloopig volgens (2) te berekenen kan men daarna uit de waarden van $w(\tau)$ een waarde van

$$\frac{d^2 \left(\frac{1}{w} \right)}{dT^2}$$

schatten, en nagaan of (2) een voldoende benadering van (1) voorstelt. Het bleek dan dat in bijna alle voorkomende gevallen formule (2) te gebruiken was, omdat de correctie volgens (3) buiten de meetnauwkeurigheid valt.

In 't algemeen is men bij metingen bij lage temperaturen aangewezen op temperatuurgebieden, waarin men een vloeibaar gas ter beschikking heeft. In de tusschengelegen gebieden wordt rechtstreeks meten steeds veel moeilijker; men kan dan bijv. een dampcryostaat gebruiken. Ons toestel had het voordeel, dat men in dergelijke tusschengebieden ook rechtstreeks kon meten, zij het ook met kleinere nauwkeurigheid. Wil men bijv. meten bij 8°K, dit is in het gebied tusschen vloeibaar helium en vloeibaar waterstof ('t interval tusschen 4°K. en 14°K.), dan gebruikt men, terwijl het toestel zich in vloeibaar helium bevindt, twee stookstroomen, die de temperaturen $T_1=7,5^\circ$ en $T_1=8,5^\circ$ K geven. Is nl. T_0 de kookpunttemperatuur van helium en zijn T_a en T_b temperaturen, die behooren bij de stationnaire toestanden resp. van de stroomen i_a en i_b , dan heeft men de betrekkingen

$$i_a = \int_{T_0}^{T_a} \frac{dT}{w} \quad \text{en} \quad i_b = \int_{T_0}^{T_b} \frac{dT}{w}$$

zoodat

$$i_a - i_b = \int_{T_b}^{T_a} \frac{dT}{w}$$

Uit deze vergelijking kunnen we met de formule (2) op de gewone wijze berekenen de warmteweerstand voor de temperatuur $T_a + \frac{1}{2} (T_b - T_a)$.

Bij deze laatste soort metingen is de nauwkeurigheid kleiner, omdat men het verschil van twee waarden van i moet kennen, die elk ongeveer op 0.2 % nauwkeurig bekend zijn. In de gewone gevallen is de nauwkeurigheid ongeveer $\frac{1}{2}$ %. Bij metingen in vloeibare waterstof b.v. hadden we temperatuurverschillen $T_1 - T_0$ van ongeveer 0.5°, terwijl 0.001° nog te meten was. Omdat de nauwkeurigheid van i ongeveer 0.2 % was, is de nauwkeurigheid van w , die het quotient van beiden is, ongeveer $\frac{1}{2}$ %.

§ 6. De correcties voor straling en geleiding.

Wanneer in het beschreven apparaat de temperatuur T_1 stationnair geworden is, kan de warmte van de gasthermometer

naar de wand van V met de temperatuur T_0 behalve langs het staafje W afvloeien:

- 1°. langs de ophangcapillair van de gasthermometer,
- 2°. langs de koperdraden Cu,
- 3°. door stralingsuitwisseling tusschen het gasthermometerlichaam, tezamen met het montuur van de stookdraad, en de wand van V.

Hier komt nog bij afstraling van het ronde oppervlak van W, maar deze is klein ten opzichte van de afstraling van de gasthermometer, die een veel grooter oppervlak heeft.

De gasthermometercapillair was, voor zoover gelegen binnen V, gewonden, en door de daardoor grootere lengte de warmtegeleiding door haar wand gering. Oorspronkelijk werd een nieuw-zilveren capillair gebruikt, bij een later toestel een capillair van contraciet, dat een nog slechtere warmtegeleider is dan nieuwzilver. Natuurlijk kan de geleiding door deze capillair heel gering gemaakt worden door haar dun te maken; hieraan wordt een grens gesteld doordat een te dunne capillair de instellingen te veel vertraagt (wrijving).

De gezamenlijke invloed van de genoemde correcties was te bepalen door te meten de warmteweerstand van het toestel, wanneer zich daarin geen staafje bevond. Op deze wijze kan men niet de correcties door geleiding en de correctie door straling van elkaar scheiden. Laten we nl. w_1 noemen de totale warmteweerstand, die toegeschreven moet worden aan de geleiding door de gasthermometercapillair en door de draden Cu; in de stationnaire toestand vloeit dan langs deze wegen tezamen een warmtestroom

$$i_1 = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{w_1(T)}$$

Nemen we verder aan, dat niet alleen de bodem van de gasthermometer maar ook het montuur van het stooklichaam de temperatuur T_1 heeft, dan is de warmteuitwisseling door straling

$$i_2 = A (T_1^4 - T_0^4),$$

waarin A voorstelt het product van de stralingsconstante en de gemiddelde absorptiecoëfficiënt van het afstralende opper-

vlak. De totale warmtestroom door het toestel zonder staafje w wordt nu

$$i = i_1 + i_2 = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{w_1(T)} + A(T_1^4 - T_0^4) = \int_{T_0}^{T_1} dT \left(\frac{1}{w_1} + 4AT^3 \right)$$

Hierbij is A temperatuuronafhankelijk ondersteld in het kleine temperatuurinterval tusschen T_0 en T_1 . Definieert men nu een schijnbare warmteweerstand w' door de betrekking

$$\frac{1}{w'} = \frac{1}{w_1} + 4AT^3 \quad (4)$$

dan is het duidelijk, dat men w' rechtstreeks meet. Bij lage temperaturen is de straling vrijwel geheel te verwaarloozen, terwijl bij hogere temperaturen juist vooral de straling de waarde van w' bepaalt; bij kamertemperatuur is de warmteafvoer door geleiding ongeveer 1 % van de afvoer door straling. De correctie is dan veel te groot voor nauwkeurige meting; bovendien is men niet zeker, dat het afstralende oppervlak overal de temperatuur T_1 heeft, want vlak om de stookdraad heen is de temperatuur zeker hooger, in dat geval zal de schijnbare waarde van w' dus van de stookstroom afhangen. Bij de legeringen echter waren de afmetingen van de meetstaafjes zoo gekozen, dat zij bij de lage temperaturen ongeveer dezelfde warmteweerstand hadden als de staafjes van de zuivere metalen; bij kamertemperatuur hadden zij dan een veel kleinere warmteweerstand dan deze laatsten, en de correctie voor de straling werd relatief veel kleiner; in eenige gevallen kon dan ook de warmteweerstand in ijs gemeten worden.

Men wil natuurlijk, dat w' zoo groot mogelijk is ten opzichte van de warmteweerstand van het meetstaafje. Men kan dit bereiken door een dik meetstaafje, maar de dikte kan niet al te groot zijn, omdat men dan bij het meten te groote stookstroomen noodig heeft. Meestal werd de dikte zoo gekozen, dat bij zuurstoftemperaturen de totale correctie ongeveer 5 %, bij waterstoftemperaturen 1 % was; bij heliumtemperaturen viel zij dan buiten de meetnauwkeurigheid. Het verloop van w' als functie van de temperatuur had de gedaante, zooals weergegeven is in fig. 3; rechts van B is de straling overheerschend en daarom ongeveer $w' = \frac{a}{T^3}$; tusschen B

en A zijn straling en geleiding van dezelfde grootteorde; links van A bepaalt de geleiding het gedrag, en omdat de warmte-weerstand van niet zuivere metalen bij lage temperaturen zeer groot wordt, is dit voor w' ook het geval.

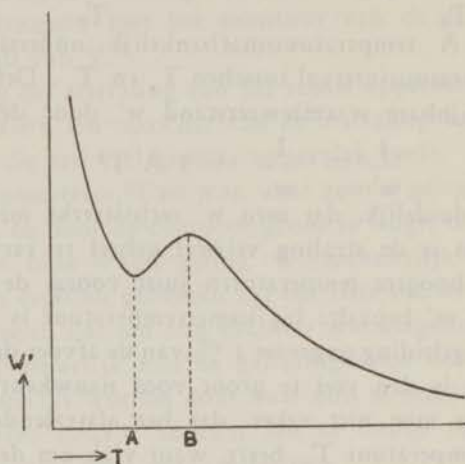


Fig. 3.

Men zou w' kunnen meten op dezelfde manier als de warmte-weerstand van de staafjes, d.w.z. door te meten in de stationnaire toestand. Omdat w' zeer groot is, beteekent dit dat men veel te lang zou moeten wachten. Denkt men dat op de tijd $t = 0$ een stookstroom i ingezet wordt, dan is het temperatuurverloop van de gasthermometer bepaald door

$$T_1 - T_0 = i w' (1 - e^{-\frac{t}{Cw'}}) \quad (5)$$

Hier is C de totale warmtecapaciteit van het gasthermometer-lichaam; verder is de warmtecapaciteit van de draden Cu en de gasthermometercapillair ten opzichte van C verwaarloosd; in dat geval is op ieder oogenblik langs deze verbindingen het temperatuurverloop lineair, zoodat voor de warmte, die van de gasthermometer wegvloeit, gesteld kan worden

$$i - C \frac{dT_1}{dt} = \frac{T_1 - T_0}{w'}$$

Door integratie hiervan verkrijgt men (5). Verbreekt men op den tijd t_1 de stookstroom, dan verkrijgt men, als op dit oogen-

blik het temperatuurverschil tusschen de gasthermometer en V τ bedroeg, een afkoeling volgens de formule

$$T_1 - T_0 = \tau e^{-\frac{t-t_1}{Cw'}} \quad (6)$$

Men schakelt nu eerst een tijdlang een stookstroom in, en verbreekt deze daarna. In de dan volgende afkoelingsperiode wordt aan (6) voldaan; door op verschillende tijdstippen $T_1 - T_0$ te meten, levert (6) ons een waarde van 't product Cw' . Gedurende de oorspronkelijke opwarming kan formule (5) toegepast worden; wanneer men ook daar voor eenige tijdstippen $T_1 - T_0$ bepaald heeft, kan met behulp van de reeds bekende waarde van Cw' , nu ook w' afzonderlijk berekend worden. Bovendien kan men dan nog de waarden van C vinden. De aldus voor w' verkregen uitkomsten zijn niet zeer nauwkeurig, maar zoolang w' een kleine correctie geeft, behoeft men w' niet zeer goed te kennen.

§ 7. *Het meten van elektrische weerstanden.*

Bij het doen van de metingen bleek het van veel belang om tijdens de meting ook de elektrische weerstand ρ van het staafje te kunnen bepalen. De redenen hiervoor zijn:

- 1°. wanneer men de elektrische weerstand meet met behulp van twee potentiaaldraden, bevestigd aan de gasthermometer en aan de bodem van V , meet men de weerstand van het staafje in serie met de soldeerovergangen; door het staafje ook afzonderlijk te meten, krijgt men een voorstelling van de grootte van de correctie, die voor de soldeerovergangen eventueel aangebracht moet worden;
- 2°. de elektrische weerstand, en speciaal de constant wordende restweerstand bij heel lage temperaturen, is een directe maat voor de zuiverheid van het staafje.

Voor deze elektrische metingen, die geschieden met een compensatiebank, kon men aan de eene zijde een stroom- en een potentiaaldraad aan de buitenkant van V vastsoldeeren; de stroom- en potentiaaldraad voor de verbinding met de gasthermometer moesten geïsoleerd naar buiten gevoerd worden en dit was weer mogelijk door twee platina-overgangen, die in het glazen buisje g ingesmolten waren. Aldus gingen door g drie draden naar buiten. Ook deze toevoerdraden moesten dun zijn, om de warmtegeleiding door het leeg toestel niet te groot

te maken. In de stroomdraad moest verder de door de meetstroom ontwikkelde warmte verwaarloosd kunnen worden, wanneer tegelijkertijd met een stookstroom de warmtegeleiding gemeten werd; dit laatste was van belang bij heliummetingen voor legeringen; hier werd voor de stroomdraad een dunne looddraad genomen; doordat deze dan suprageleidend was, was er in het geheel geen Joulesche warmte-ontwikkeling.

§ 8. *Het toestel voor wolfram.*

Het grootste bezwaar van de methode, die tot nu toe beschreven werd, vormen de soldeerovergangen, die noodig zijn om de uiteinden van het meetstaafje te bevestigen resp. aan de gasthermometerbodem en aan de bodem van de bus V. Wanneer men het metaal, waarmee men meten wil, zelf als soldeermateriaal kan gebruiken, heeft men weliswaar een overgangslaag van dezelfde specifieke weerstand, maar deze maakt de meetkundige vorm van de eindcontacten onzeker; men kan dan uit de waarnemingen niet nauwkeurig de specifieke weerstand berekenen. Gebruikt men een afzonderlijk soldeermateriaal, dan kan men uit het verschil ϱ' van de elektrische weerstand van het staafje met en zonder de soldeerlaag berekenen hoe groot de warmteweerstand w' van deze laag is; meet men namelijk ook de warmteweerstand w van een geheel staafje van dit soldeermateriaal, met de bijbehorende elektrische weerstand ϱ , dan is blijkbaar $w' = \frac{\varrho'}{\varrho} w$; immers ϱ en ϱ' hangen op dezelfde wijze af van de meetkundige vorm als w en w' .

De genoemde correctie wordt nu voor zuivere metalen bij lage temperaturen groot, omdat bij temperatuurverlaging de warmteweerstand van het zuivere metaal afneemt of maar weinig toeneemt; de warmteweerstand van de legering, waaruit de overgangslaag bestaat neemt echter veel toe en bij heliumtemperaturen kan daardoor de warmteweerstand van de overgangslaag van dezelfde grootteorde worden als de warmteweerstand van het meetstaafje. Van wolfram zijn wel staafjes van ongeveer 1 cm. dikte zeer zuiver te verkrijgen, maar geen dunne draden; bovendien is wolfram niet goed vast te soldeeren; op deze wijze ontstaat een overgangslaag, waarvoor reeds bij temperaturen in het waterstofgebied de elektrische

weerstand van dezelfde orde bleek te zijn, als de zeer kleine elektrische weerstand van het meetstaafje. In dit geval kan men dus niet op de beschreven wijze een kleine correctie aanbrengen, maar men moet zijn toevlucht nemen tot een andere methode.

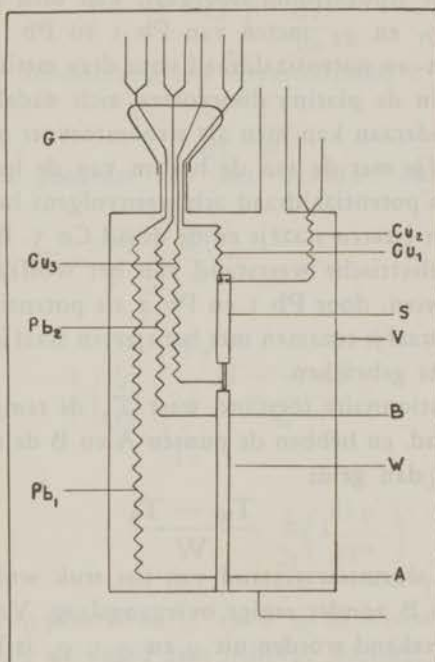


Fig. 4.

Hiervoor werd het apparaat geconstrueerd, dat afgebeeld is in fig. 4. Het wolframstaafje *W* is onderaan verkoperd en daar vastgesoldeerd. Bovendien is even boven het ondereinde bij *A* aan het verkoperde gedeelte vastgesoldeerd een gespiraliseerd looddraadje *Pb* 1. Op dergelijke wijze is bovenaan bij *B* een tweede gespiraliseerd looddraadje *Pb* 2 vastgemaakt. Aan het bovineinde is het wolframstaafje gelascht aan een ijzeren staafje, waaromheen de stookdraad *s* gewonden is. De beide looddraadjes *Pb* 1 en *Pb* 2 en ook de eene toevoerdraad *Cu* 1 van *s* gaan weer door middel van overgangsstukjes van platina door het glazen hulsje *g* geïsoleerd naar buiten en vertakken zich daarna. De andere toevoerdraad *Cu* 2 van *s* is weer aan de wand van de bus van messing *V* bevestigd. Tenslotte is er nog een draad *Cu* 3, die ook dun en gespiraliseerd is, als toevoer-

draad naar het boveinde van het wolframstaafje; deze draad was namelijk vastgemaakt aan het ijzeren staafje, dat het verlengde vormde van W en waaromheen de stookdraad gewonden was.

Wanneer de stookstroom doorgaat, kan men de elektrische weerstanden ϱ_1 en ϱ_2 meten van Pb 1 en Pb 2. Bovenaan zijn de stroom- en potentiaaldraad voor deze metingen de beide draden, waarin de platina doorvoeren zich dadelijk buiten g vertakken; onderaan kan men als stroomtoevoer gebruiken het wolframstaafje met de aan de bodem van de bus verbonden draad b en als potentiaaldraad achtereenvolgens het wolframstaafje met het ijzeren staafje en de draad Cu 3. Blijkbaar kan men ook de elektrische weerstand van het wolfram tusschen a en b nog meten, door Pb 1 en Pb 2 als potentiaaldraden en het wolframstaafje tezamen met het ijzeren staafje en Cu 3 als stroomdraad te gebruiken.

Is in de stationnaire toestand weer T_0 de temperatuur van het vloeistofbad, en hebben de punten A en B de temperaturen T_A en T_B , dan geldt

$$i = \frac{T_B - T_A}{W}$$

Hier is W de warmte weerstand van het stuk wolframstaafje tusschen A en B zonder eenige overgangslaag. Verder kunnen T_A en T_B berekend worden uit ϱ_1 en ϱ_2 ; ϱ_2 is b.v. ongeveer de weerstand, die de looddraad Pb 2 zou hebben wanneer hij overal de temperatuur $\tau = T_0 + \frac{1}{2}(T_B - T_A)$ had; dit zou exact gelden, wanneer de weerstand ϱ , gemeten zonder stookstroom in het interval tusschen T_0 en T_B een lineaire functie van de temperatuur was en evenzoo de warmte weerstand van het looddraadjje onafhankelijk van de temperatuur was. We willen berekenen of het noodig is om een correctie aan te brengen voor de afwijkingen van de lineaire afhankelijkheid. We noemen de specifieke elektrische en warmte weerstand van het lood ϱ' en w' ; voor de elektrische weerstand veronderstellen we dat $\frac{d^3 \varrho'}{dT^3}$ te verwaarloozen is, en de afgebroken Taylorreeks voor de temperatuurafhankelijkheid van ϱ' wordt:

$$\varrho'(T) = \varrho'(\tau) + \left(\frac{d\varrho'}{dT}\right)_\tau (T - \tau) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \varrho'}{dT^2}\right)_\tau (T - \tau)^2$$

De elektrische weerstand van de draad Pb 2 is nu tijdens het stoken

$$e = \int e' \frac{dx}{O} = \frac{1}{O} \int \frac{e'}{\frac{dT}{dx}} dT.$$

Gaat door het looddraadje een warmtestroom j , dan is overal

$$j = \frac{O}{dx} \frac{dT}{w'},$$

waarin O de doorsnee van het draadje. Hierdoor wordt

$$e = \frac{1}{j} \int_{T_0}^{T_B} \frac{e'}{w'} dT = \frac{e'(\tau)}{j} \int_{T_0}^{T_B} \frac{dT}{w'} +$$

$$\frac{1}{j} \left(\frac{de'}{dT} \right)_{\tau} \int_{T_0}^{T_B} \frac{(T - \tau) dT}{w'} +$$

$$\frac{1}{2j} \left(\frac{d^2 e'}{dT^2} \right)_{\tau} \int_{T_0}^{T_B} \frac{(T - \tau)^2 dT}{w'}$$

Voeren we in plaats van e' en w' in de weerstanden $e(T)$ en $w(T)$, die de draad zou hebben, wanneer hij overal de temperatuur T heeft, dan geldt ook

$$e = \frac{e(\tau)}{j} \int_{T_0}^{T_B} \frac{dT}{w} + \frac{1}{j} \left(\frac{de}{dT} \right)_{\tau} \int_{T_0}^{T_B} \frac{(T - \tau) dT}{w} +$$

$$\frac{1}{2j} \left(\frac{d^2 e}{dT^2} \right)_{\tau} \int_{T_0}^{T_B} \frac{(T - \tau)^2 dT}{w}.$$

Nu is $j = \int_{T_0}^{T_B} \frac{dT}{w}$, en verder kan in de correctietermen inge-

voerd worden de benadering $\frac{1}{w(T)} = \frac{1}{w(\tau)} + \left\{ \frac{d\left(\frac{1}{w}\right)}{dT} \right\}_{\tau} (T - \tau)$

Stellen we $T_B - T_0 = \Delta T$, dan geeft verdere berekening:

$$\varrho = \varrho(\tau) + \frac{(\Delta T)^2}{12} \left\{ w \frac{d\left(\frac{1}{w}\right)}{dT} \frac{d\varrho}{dT} + \frac{1}{2} \frac{d^2\varrho}{dT^2} \right\}_{T=\tau}$$

Bij de metingen bleek dan, dat op een heele kleine correctie na, genomen kon worden $\varrho = \varrho(\tau)$. Door de weerstanden Pb_1 en Pb_2 bij verschillende temperaturen te meten ook zonder stookstroom, kan men dan door interpoleeren uit de gemeten waarde met stookstroom berekenen wat de gemiddelde temperatuur τ van de draad tijdens het stoken was. Uit deze gemiddelde temperaturen en uit de met de platinathermometer bepaalde temperatuur T_0 , volgen dan de waarden van T_A en T_B ; uit deze laatste berekent men op de gewone wijze de warmte weerstand van het stuk wolfram tusschen A en B.

In het toestel zijn alle toevoerdraden zoo dun gemaakt, dat hun gezamenlijke warmtegeleiding te verwaarloozen is ten opzichte van de geleiding door het wolfram. Bij hooge temperaturen moet men echter weer rekening houden met het stralingsverlies, dat in het waterstofgebied te verwaarloozen is. Verder mag men de meetstroom voor de weerstandsmetingen niet te groot maken om een extra opwarming van de looddraden door Joulesche warmte te vermijden; een berekening leerde, dat voor de gebruikte looddraden, die in het waterstofgebied een weerstand van ongeveer 0.05 Ohm hadden, een meetstroom van 2 mA nog toelaatbaar was. Als materiaal werd lood gekozen, omdat dit in het waterstofgebied een groote gevoeligheid voor de temperatuur heeft.

Een ander voordeel van dit toestel was, dat de instelling van de stationnaire toestand zeer snel geschiedde. Dit kwam, doordat in plaats van de gasthermometer hier alleen een klein stooklichaam met veel kleinere warmtecapaciteit aanwezig was. Daardoor was het ook niet noodig, om eerst het apparaat voor het meten met heliumgas te vullen om het af te koelen.

§ 9. Het toestel voor kwik.

We wilden de warmtegeleidingsmetingen voor vast kwik bij heliumtemperaturen, vroeger gedaan door Onnes en Holst ¹⁾, herhalen bij meerdere temperaturen. Dit was van

1) H. Kamerlingh Onnes en G. Holst, Comm. Leiden n^o 142 c., 1914.

belang, omdat vast kwik een lage restweerstand heeft. Eerst werden pogingen gedaan om een staafje kwik vast te vriezen in een stalen buisje, waarvan de warmtegeleiding ten opzichte van die van het kwik te verwaarloozen was. Hierbij bleek dat er geen goed warmtecontact te verkrijgen was tusschen het vaste kwik en de bodem van het stalen buisje. Tenslotte werd toen een apparaat geconstrueerd, waarbij het kwik op dezelfde manier vastgevroren werd als bij de meting van Onnes en Holst, maar waarbij de temperatuur geheel anders bepaald werd.

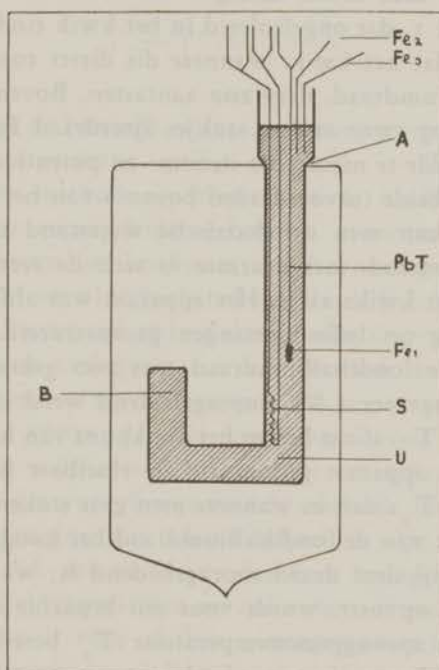


Fig. 5.

De fig. 5 geeft de afbeelding van het apparaat, dat geheel van hard glas vervaardigd was. De omgebogen U-vormige buis u was bij a ingesmolten in een vacuümglas en bij kamertemperatuur gevuld met kwik, behalve een luchtbel die achterbleef bij het gesloten einde b van de buis. Door nu het afgepompte vacuümglas, dat nog met bladtin omgeven was, af te koelen met vloeibare lucht, werd het kwik van a af geleidelijk vast; tijdens dit vastworden zorgde de druk van de bij b

opgesloten luchtbel er voor, dat steeds het nog vloeibare kwik zonder tusschenruimte aansloot tegen het al vast geworden kwik; zodoende verkreeg men een homogene kwikstaaf zonder holten er in.

In het kwik werd nu vastgevroren het stooklichaampje s van constantaan; ook de dunne toevoerdraden hiervan gingen door het kwik en vertakten zich ieder boven a , zoodat op de gewone wijze uit stroom en spanning de warmteontwikkeling in s kon worden berekend. Naast de toevoerdraden van s was nog een draad Pb Tl van loodthallium met isolatie eromheen aangebracht; deze draad eindigde onderaan in een kort stukje ijzerdraad Fe_1 , dat ongeïsoleerd in het kwik eindigde; dit was noodig, omdat het kwik, wanneer dit direct contact had met de loodthalliumdraad, deze zou aantasten. Boven in het kwik eindigden nog twee andere stukjes ijzerdraad Fe_2 en Fe_3 ; door deze beide te nemen als stroom- en potentiaaldraden eenerzijds, en de beide toevoerdraden boven a van het loodthallium anderzijds, kon men de elektrische weerstand meten van de loodthalliumdraad, met daarmee in serie de zeer kleine weerstand van het kwikstaafje. Het apparaat was aldus uitsluitend met het oog op heliummetingen geconstrueerd. De concentratie van de loodthalliumdraad was zoo gekozen, dat deze draad bij ongeveer $4,8^\circ K$ suprageleidend werd, d.w.z. bij een temperatuur T_s , dicht boven het kookpunt van helium gelegen. Was nu het apparaat gedompeld in vloeibaar helium van de temperatuur T_0 , dan is, wanneer men gaat stoken, het onderste uiteinde Fe_1 van de loodthalliumdraad het hoogst van temperatuur, terwijl deze draad suprageleidend is; wanneer men de stookstroom opvoert, wordt voor een bepaalde stookstroom i bij Fe_1 de sprongpunttemperatuur T_s bereikt; bij nog grootere stookstromen wordt de temperatuur bij Fe_1 nog hooger, en op een bepaald punt P langs de loodthalliumdraad heeft de temperatuur de waarde T_s ; tusschen P en Fe_1 is de draad suprageleidend, tusschen P en a heeft hij weerstand. Hoe grooter de stookstroom, hoe meer zich het punt P naar boven verplaatst, en hoe grooter de weerstand van de loodthalliumdraad wordt. Verder was het kwik suprageleidend (sprongpunt $4,17^\circ$) of had een zeer kleine elektrische weerstand, die te verwaarloozen was. Door na te gaan, bij welke stroom i de draad juist weerstand begint te krijgen, kan men nu de warmte-

weerstand w vinden van dat gedeelte van de kwikstaaf, dat gelegen is tusschen a en Fe 1; men heeft nl. dan de vergelijking (1)

$$i = \int_{T_0}^{T_s} \frac{dT}{w}$$

Door te meten de stroomen i' en i'' , behoorend bij de niet ver van elkaar gelegen heliumtemperaturen T' en T'' , vindt men door aftrekking

$$i' - i'' = \int_{T_0'}^{T_0''} \frac{dT}{w}$$

en daaruit op de bekende wijze de warmteweerstand voor de gemiddelde temperatuur $\tau = T_0' + \frac{1}{2}(T_0'' - T_0')$. Men kan nu voor deze methode in plaats van de loodthalliumdraad feitelijk iedere suprageleider gebruiken, waarvan het sprongpunt dicht boven het kookpunt van helium ligt, omdat men dan kan meten over het heele heliumgebied. Een legering heeft het voordeel boven een zuiver metaal, dat de restweerstand in het sprongpunt veel grooter is en daardoor zeer gevoelig is waar te nemen, wanneer de weerstand begint te verschijnen; een nadeel is echter, dat het sprongpunt voor een legering minder scherp gedefinieerd is dan voor een zuiver metaal.

Men ziet, dat voor bovenstaande methode het sprongpunt T_s van de legering niet bekend behoeft te zijn. Meet men in een magneetveld, dan verandert daardoor het sprongpunt T_s ; als men bij alle temperaturen nu ook nog in éénzelfde magneetveld meet, dan is voor al deze metingen onderling T_s weer hetzelfde gebleven, en uit bovengenoemde aftrekkingen volgen dan de warmteweerstanden bij verschillende temperaturen in dat magneetveld.

De nauwkeurigheid van de methode wordt dus nu bepaald door de scherpte, waarmee de weerstand van de legeringsdraad begint op te treden. Het eenvoudigst is om de stookstroom uit te zoeken, waarvoor de draad een bepaalde zeer kleine weerstand verkrijgt. Is deze weerstand 1 % van de totale restweerstand van de draad, dan beteekent dit, dat ongeveer 99 % van de lengte van de draad suprageleidend en 1 % niet supra-

geleidend is; het sprongpunt T_s bevindt zich dan op een punt heel dicht boven het uiteinde bij Fe 1. Men kan verder de warmtegeleiding door de glaswand en door de isolatielaag om de toevoerdraden geheel verwaarloozen en heeft geen eindcontacten, zooals bij het toestel met de gasthermometer. Een belangrijk voordeel is nog, dat men voor het meten van de temperaturen geen calibraties noodig heeft.

DE METINGEN VAN ZUIVERE METALEN

§ 1. *Samenvatting van vroegere metingen.*

De meest uitvoerige onderzoeken die tot aan de kookpunttemperatuur van waterstof gedaan werden, zijn die van Grüneisen en Goens ¹⁾. Van de metalen, die zij onderzochten, zooals koper, goud en wolfram, werd ook nagegaan de invloed van chemische verontreinigingen, van deformaties en van spanningen, zooals deze door verschillende bewerkingen kunnen optreden. Deze laatste verschijnselen doen de specifieke elektrische weerstand in het algemeen toenemen met een bedrag ζ , dat ongeveer temperatuuronafhankelijk is (de z.g. regel van Matthiessen) en het is niet te verwonderen, dat zij ook de warmte weerstand sterk beïnvloeden. Uit de experimenten van Grüneisen en Goens volgde nu het z.g. «Gesetz der isothermen Gerade», dat aangeeft, dat bij één bepaalde temperatuur de toename van de warmte weerstand door spanningen en verontreinigingen evenredig is met de daardoor veroorzaakte toename van de elektrische weerstand. Voor het zuivere metaal wees Grüneisen op de overeenkomstige vorm van de w - T -kromme met de C_v - T -kromme, die de verandering van de soortelijke warmte met de temperatuur aangeeft. Zoo kwamen Grüneisen en Goens tot een experimenteele formule om hun resultaten samen te vatten; in een volgend artikel ²⁾ werd deze formule iets gewijzigd en we kunnen haar brengen in de vorm:

$$w = (1 + k \frac{\theta}{T}) \cdot \frac{C(\frac{\theta}{T})}{C(0)} \cdot [w_{\infty}] + \frac{\zeta}{LT} = [w] + \frac{\zeta}{LT}$$

Hierin stelt $C(\frac{\theta}{T})$ het temperatuurverloop van de soortelijke warmte volgens de theorie van Debye voor; dit verloop wordt geheel en al bepaald door één parameter, nl. de karakteristieke temperatuur θ . Verder is $[w_{\infty}]$ een constante, en, omdat k ook een constante is, stelt blijkbaar $[w_{\infty}]$ volgens

1) E. Grüneisen en E. Goens, Zs. f. Phys 44, 615, 1927.

2) E. Grüneisen, Zs. f. Phys. 46, 151, 1927.

de formule de warmteweerstand voor zeer hoge temperaturen voor. In de tweede term is ζ de elektrische restweerstand, dus de weerstand bij 0°K en gedacht werd dus aan metalen, die bij kleine verontreiniging voldoen aan de regel van Matthiessen. In de heele formule is de eerste term, die afgekort is als $[w]$, de warmteweerstand van het zuivere metaal, dat geen restweerstand heeft; de tweede term is de invloed van de onzuiverheid. Door onzuiverheid neemt de warmteweerstand toe met $\frac{\zeta}{LT}$, dit is een bedrag, dat bij vaste temperatuur evenredig is met de toename van de elektrische weerstand; dit was de inhoud van het Gesetz der isothermen Gerade. De constante k was een getal kleiner dan 1, meestal in de buurt van $1/5$. Voor L werd genomen de constante van de wet van Wiedemann Franz volgens de theorie van Lorentz, nl.

$$L = 3 \frac{k^2}{e^2}.$$

Men ziet, dat voor hoge temperaturen $[w]$ tot een constante waarde $[w_\infty]$ nadert; dit is de waarde, die maakt dat bij hoge temperaturen de wet van Wiedemann Franz kan gelden: voor deze temperaturen is toch $\frac{\varrho}{T}$ (waarin $\varrho =$ elektrisch. he weerstand) ongeveer constant, en wanneer ook w temperatuur-onafhankelijk wordt, geldt dit vanzelf ook voor de grootte $\frac{\varrho}{wT}$. Voor de meeste metalen is men bij kamertemperatuur bij temperaturen grooter dan of van dezelfde grootte-orde als Θ ; overeenkomstig de formule verandert w dan niet veel meer met de temperatuur. Voor lage temperaturen neemt $C \left(\frac{\Theta}{T}\right)$ sterk af en dus ook de warmteweerstand. Voor zeer lage temperaturen wordt $C \left(\frac{\Theta}{T}\right)$ evenredig met $\frac{T^3}{\Theta^3}$ en daardoor $[w]$ evenredig met T^2 ; dit is wat ook de theorie van Peierls verlangt ¹⁾.

Tot aan de temperaturen waarbij Grüneisen en Goens gemeten hebben, zijn hun meeste resultaten goed door de formule weer te geven. We zullen zien, dat voor nog lagere

1) R. Peierls, Ann. d. Phys. 4, 121, 1930.

temperaturen de verschijnselen niet meer met een dergelijke formule in overeenstemming zijn.

§ 2. *De metingen van suprageleiders.* ¹⁾

Zooals in de inleiding gezegd werd, was bij onze metingen speciaal de bedoeling om de invloed van suprageleiding op warmtegeleiding na te gaan. Hierom werd de warmtegeleiding gemeten van de suprageleidende metalen tin, lood, indium en kwik, en wel tot in het temperatuurgebied van vloeibaar helium. In de paragrafen 3 tot en met 6 volgen de bijzonderheden voor elk van deze metalen, maar we willen nu reeds de algemeene gedragslijn aangeven, waaraan zij alle voldoen.

Volgens de formule van Grüneisen ziet men, dat bij verlaging van temperatuur eerst w afneemt, omdat $[w]$ sterk afneemt en de tweede term $\frac{\zeta}{LT}$ weliswaar toeneemt, maar voor kleine verontreiniging niet zeer groot is. Hoe lager de temperatuur wordt, hoe sterker echter de invloed van deze term wordt, zoodat w als functie van T een minimum doorloopt; bij heel lage temperaturen zal w tenslotte steeds sterk toenemen bij afnemende temperatuur, omdat men nooit ζ heelemaal nul kan maken. Het is duidelijk, dat bij toenemende verontreiniging de temperatuur T_m , waarbij w minimum is, steeds hooger wordt; dit is ook wat men waarneemt in talrijke graphische voorstellingen in het werk van Grüneisen en Goens. Het verloop van w als functie van T is schematisch in fig. 6 aangegeven. Doordat wij maten bij zeer lage temperaturen, was ook bij tamelijk zuivere metalen dit ombuigen van de w - T -kromme te verwachten en werd ook steeds waargenomen, nl. voor lood en tin bij ongeveer 8°K , bij kwik bij ongeveer $3,5^\circ\text{K}$; bij indium was de ombuigingstemperatuur veel hooger, nl. ongeveer 15°K ; dit was ook begrijpelijk, omdat het indium niet zoo zuiver te verkrijgen is als tin en lood, het heeft een veel grootere restweerstand dan deze metalen. Zoo komt dus het ombuigen kwalitatief overeen met de formule van Grüneisen, maar niet kwantitatief; de toename van w bij lage temperaturen bleek

1) Bij de metingen, beschreven in de hoofdstukken III en IV, werden wij geholpen door de heeren Th. Biermasz, J. de Nobel en G. J. van den Berg; gaarne betuig ik hen mijn hartelijken dank.

grooter te zijn dan verklaard kon worden door de term $\frac{\xi}{LT}$.

Bij het passeeren van het electriche sprongpunt was er geen groote verandering waar te nemen. Een invloed van de supra-geleiding constateerde men eerst door een magneetveld aan te brengen, dat grooter was dan het z.g. drempelveld, d.w.z. een veld, waarin de supra-geleider weer zijn normale weerstand terugkrijgt. Brengt men een geleidelijk toenemend magneetveld aan, dan ziet men eerst geen verandering; wanneer men echter

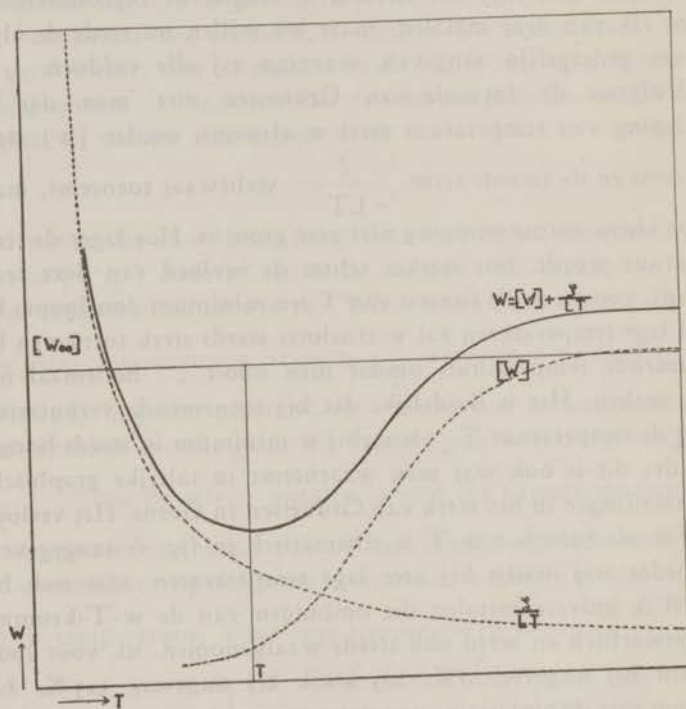


Fig. 6.

het drempelveld passeert, wordt in het algemeen de warmte-weerstand kleiner, en verandert bijna niet voor velden grooter dan het drempelveld. Men kan niet scherp constateeren, dat de warmte-weerstand aldus discontinu verandert bij het passeeren van het drempelveld; tijdens het meten van de warmtegeleiding bestaat er toch een temperatuurverval langs het meetstaafje, zoodat de verschillende punten er van een verschillend drempelveld hebben, en de verschijnselen zich onscherp voordoen.

Beneden het sprongpunt heeft men dus twee warmteweerstanden, w_s in velden kleiner dan het drempelveld, dus voor de suprageleidende toestand, en w_n voor velden grooter dan het drempelveld, dus voor de niet suprageleidende toestand. Omdat $w_n < w_s$, beïnvloedt de suprageleiding de elektrische geleiding juist in tegenovergestelde zin als de warmtegeleiding. Dicht onder het sprongpunt is het verschil tusschen w_s en w_n meestal erg klein, en is het daardoor moeilijk iets vast te stellen over eventuele discontinuïteiten van de w - T -krommen bij de sprongpuntstemperatuur.

We zullen nu nader ingaan op de afzonderlijke metingen.

§ 3. *De metingen van de warmteweerstand van tin.* ¹⁾

Gebruikt werden staafjes, gegoten van Kahlbaum-tin. De uiteinden van het staafje werden met zuiver tin vastgesoldeerd. De hieronder gevormde overgangslagen maakten het moeilijk, de specifieke weerstand te bepalen. Wij geven daarom alleen de relatieve warmteweerstanden w van het staafje op, met als eenheid $\text{watt}^{-1} \times \text{graad}$.

TABEL I

warmteweerstand van tin			
T °K	w Watt ⁻¹	T °K	w Watt ⁻¹
12,5	29,7	35	77,6
14,8	32,3	54	100
15,4	35,0	76	117
20,7	46,9	97	127
22,9	52,3		

Eerst werd voor een staafje de warmteweerstand bepaald voor zuurstof- en waterstoftemperaturen. Later werd voor heliummetingen een ander staafje gebruikt; in het waterstof-

1) W. J. de Haas en H. Bremmer, Comm. Leiden n° 214 d., 1931.

gebied werden beide staafjes gemeten. In dat gebied bleef de verhouding van de warmteverstanden van beide staafjes gelijk en kon aldus een factor afgeleid worden, om de warmteverstanden van het eerste staafje uit te drukken in dezelfde relatieve

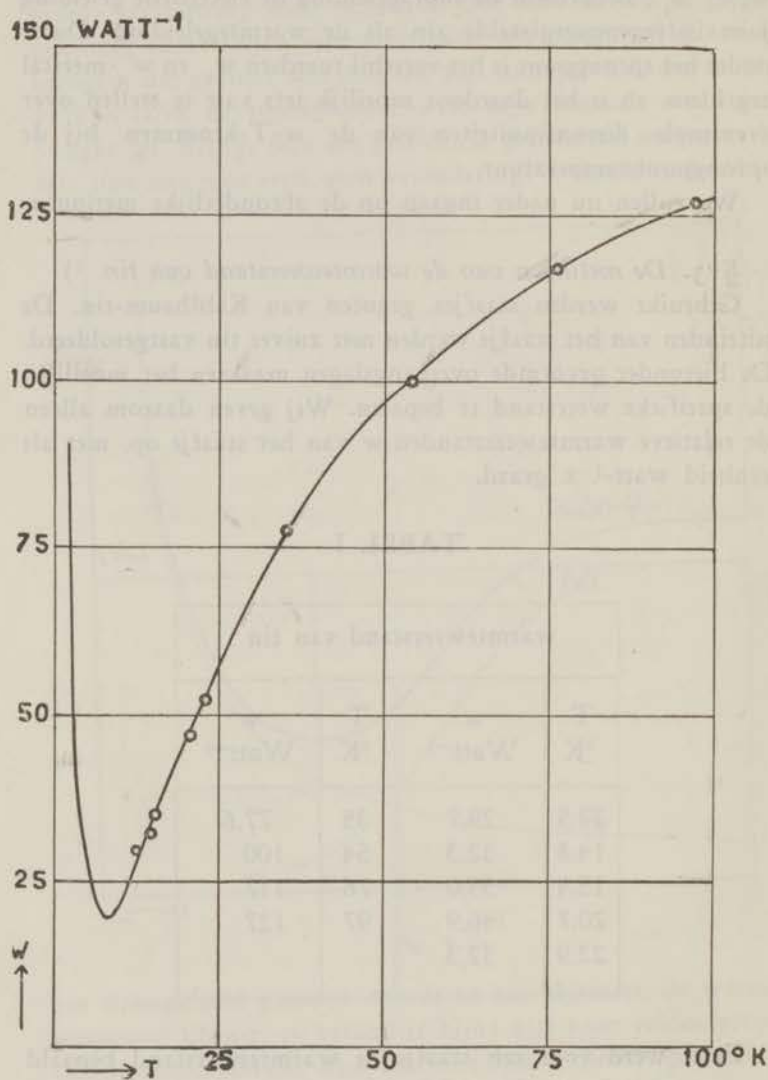


Fig. 7.

eenheid als die van het tweede staafje. De aldus berekende resultaten vindt men voor de hogere temperaturen in tabel I en fig. 7, voor de heliumtemperaturen in tabel II en fig. 8.

In deze laatste figuur ziet men beneden de sprongpuntstemperatuur van $3,75^{\circ}\text{K}$ duidelijk de beide w - T -krommen voor velden o of beneden het drempelveld, en voor velden boven het drempelveld. Op de kromme voor kleine velden komen voor twee punten in een veld van 75 Gauss; dit veld was boven de sprongpuntstemperatuur aangebracht; bij het afkoelen onder het sprongpunt blijft dan volgens de voorstelling van Lippmann ¹⁾ dit veld binnen de suprageleider bestaan, omdat H niet veranderen kan; men had dus niet alleen uitwendig een veld beneden het drempelveld, maar dit veld bestond ook binnen de suprageleider. Had men het veld aangebracht nadat de suprageleider eerst beneden het sprongpunt was afgekoeld, dan kon men volgens Lippmann dit veld niet laten doordringen binnen de suprageleider; in deze was nog steeds het veld o .

TABEL II

warmteweerstand van tin					
T $^{\circ}\text{K}$	H Gauss	w Watt^{-1}	T $^{\circ}\text{K}$	H Gauss	w Watt^{-1}
4,33	0	32,0	2,07	193	84,4
4,33	244	32,2	2,01	257	64,8
3,54	0	40,8	2,01	427	63,7
3,54	244	40,2	2,05	638	64,1
3,28	0	45,8	2,51	75	64,1
3,17	244	43,9	2,08	75	86,7
3,94	0	35,9	2,47	638	56,8
3,94	244	36,0	2,47	428	57,3
2,87	244	47,3	5,02	0	26,9
2,85	0	55,7	6,28	0	22,7
2,50	0	65,9	7,75	0	19,6
2,04	0	91,2			

In beide gevallen echter, of binnenin het veld o is of een waarde heeft beneden het drempelveld, is het staafje supra-

1) G. Lippmann, C. R. Paris 168, 73, 1919.

geleidend, en verwacht men dus punten op dezelfde w - T -kromme; dit was inderdaad het geval. Evenwel zijn de voorstellingen, die we ons over het binnendringen van magneetvelden moeten maken, nog onzeker en vormen het voorwerp van een toekomstige studie. Uit de figuren 7 en 8 volgt nog, dat de warmteweerstand minimum is voor een temperatuur tusschen 7°K en 12°K .

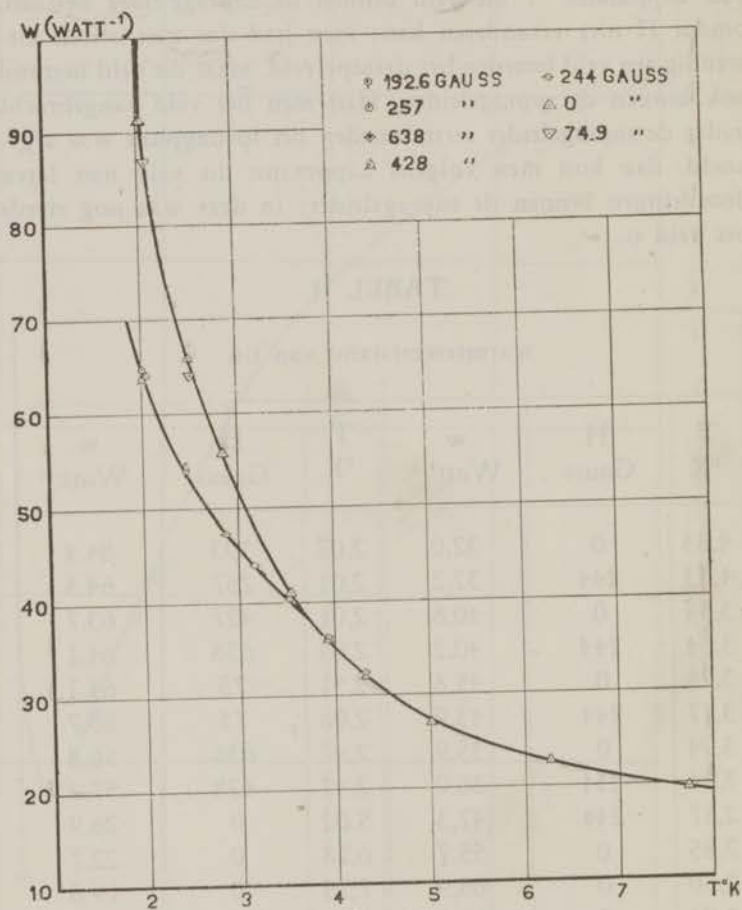


Fig. 8.

Bij de temperatuur van ongeveer 2.03°K is in verschillende magneetvelden gemeten. Wanneer nu bij constant houden van de temperatuur T_0 van het helium het veld veranderd werd, veranderde de temperatuur T_1 , wanneer de stroom

dezelfde bleef; hierdoor veranderde ook de gemiddelde temperatuur τ van het staafje, waarvoor de warmteweerstand uitgerekend werd. Door een kleine correctie aan te brengen voor $\frac{dw}{dT}$, kunnen we deze warmteweerstanden herleiden op éézelfde temperatuur. Voor de warmteweerstanden bij

TABEL III

warmteweerstand van tin bij 2.03°K			
H Gauss	w Watt ⁻¹	H Gauss	w Watt ⁻¹
0	91,7	428	63,2
193	86,2	638	64,6
257	64,3		

verschillende velden H bij 2.03°K verkrijgen we dan tabel III en fig. 9. Bij de drie hoogste velden was het staafje over zijn geheele lengte in een veld boven het drempelveld; in het veld

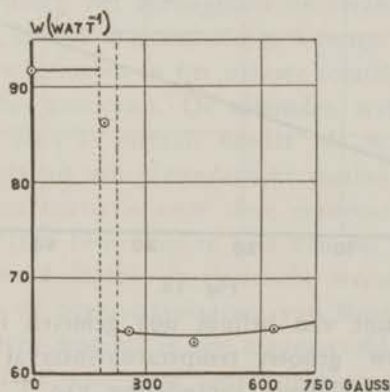


Fig. 9.

van 193 Gauss was dit veld grooter dan het drempelveld voor de temperatuur T_1 maar kleiner dan het drempelveld voor T_0 ; deze drempelvelden zijn door gebroken lijnen aangegeven. Hier was dus het staafje gedeeltelijk suprageleidend, waardoor een schijnbare warmteweerstand gevonden werd, die gelegen was

tusschen de waarde voor veld 0 en de waarde voor velden boven het drempelveld.

Bij temperaturen boven het sprongpunt ziet men, dat er slechts een zeer geringe toename van de warmteweerstand was in een magneetveld. Om deze beter te kunnen nagaan, werd

TABEL IV

Warmteweerstand van tin bij 5,66°K		
H Gauss	w Watt ⁻¹	wgecorr. Watt ⁻¹
0	23,63	23,63
244	23,64	23,65
366	23,68	23,70
494	23,74	23,78
683	23,87	23,93

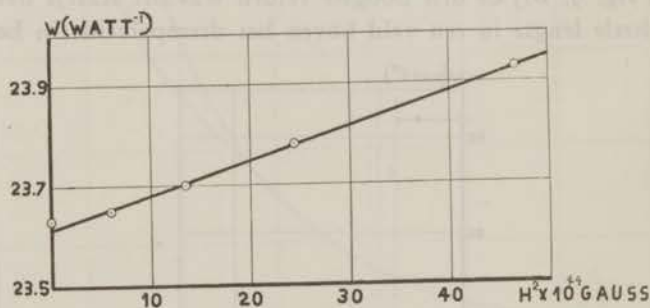


Fig. 10.

bij het kookpunt van helium nog gemeten in verschillende velden met een grooter temperatuurinterval $T_1 - T_0$, nl. ongeveer 3°; de relatieve verandering van $T_1 - T_0$ door de velden blijft hetzelfde, maar de absolute verandering werd veel grooter, en daarom met de gasthermometer beter te constateeren. Evenals bij tabel III hebben we de oorspronkelijk gemeten waarden w herleid tot de eene temperatuur van 5,66°K; de aldus gecorrigeerde waarden vindt men in de laatste kolom van tabel IV.

In fig. 10 vindt men de warmteweerstanden niet als functie van H , maar als functie van H^2 . Hieruit blijkt dus, dat de warmteweerstand bij deze temperaturen in een magneetveld zeer weinig, maar evenredig met H^2 toeneemt. Ook bij watertemperaturen werd geprobeerd deze verandering in magneetvelden te constateeren, maar zij was te klein om waargenomen te kunnen worden. We merken nog op, dat alle magneetvelden longitudinaal waren en verkregen werden met een om de cryostaat heen geplaatste solenoïde.

§ 4. *De metingen van de warmteweerstand van lood.*

Van lood werd oorspronkelijk tot in het heliumgebied de warmtegeleiding bepaald van een staafje met het toestel, waarin nog niet gelijktijdig de elektrische weerstand gemeten kon worden. Bij deze meting werd voor het eerst de verandering van de warmteweerstand voor een magneetveld boven het drempelveld geconstateerd en wel bij het kookpunt van helium. Verder werden de uiteinden van het staafje met tin vastgesoldeerd; een correctie kon hiervoor niet aangebracht worden, omdat deze niet langs elektrische weg gecontroleerd kon worden. Omdat later bleek, dat deze correctie bij heliumtemperatuur niet te verwaarloozen is, en om bij meerdere temperaturen beneden het sprongpunt de verandering van de warmtegeleiding in een magneetveld te kunnen nagaan, werd het lood opnieuw gemeten in het nieuwe toestel en tegelijkertijd de elektrische weerstand. De uiteinden werden nu vastgesoldeerd met Rose's metaal, omdat de warmtegeleiding daarvan ons reeds uit een afzonderlijke meting bekend was; daardoor kon een correctie voor deze eindcontacten bepaald worden op de wijze, besproken in § 8 van het vorige hoofdstuk. Gemeten werd daarbij de elektrische weerstand tezamen van het lood en de overgangsplaatsen van Rose's metaal; bij heliumtemperaturen was nu in een magneetveld van ongeveer 800 Gauss het lood niet meer suprageleidend, maar wel het Rose's metaal (dit heeft als de meeste legeringen een zeer hoog drempelveld wanneer men eenige graden onder het sprongpunt is; dit laatste ligt voor Rose's metaal bij $8,5^\circ$); de weerstand die men dan meet is dus alleen van lood afkomstig; de elektrische weerstand nam nu in een klein interval sterk toe, wanneer men bij het kookpunt van helium door de stroom

op te voeren, het sprongpunt van Rose's metaal passeerde, en werd dan weer vrijwel constant. Is de aldus bij 8,5° gevonden totale verandering van de elektrische weerstand ζ' dan is dit de restweerstand van het Rose's metaal; had het staafje Rose's metaal, dat men vroeger gemeten had, de restweerstand ζ en bij een willekeurige temperatuur de warmteweerstand w , dan werd nu gerekend voor de warmteweerstand bij dezelfde temperatuur van de soldeerovergang de waarde

$$w' = \frac{\zeta'}{\zeta} w$$

TABEL V
Warmteweerstand en constante van Wiedemann Franz voor lood

T	w_0	L. 10 ⁹
°K	Watt ⁻¹ cm Graad	Ohm. Watt. Graad ⁻²
77	2,52	24,2
43	2,35	
34	2,26	
25	2,00	
21,0	1,91	16,0
19,1	1,77	14,9
17,3	1,61	14,0
14,6	1,36	12,4
13,0	1,75	11,7
11,1	0,95	10,2

Op deze wijze werden tot in het waterstofgebied van twee loodstaafjes de warmteweerstanden gemeten en voor de eindcontacten gecorrigeerd. De overeenstemming tusschen de specifieke warmteweerstanden, en ook tusschen de voor de contacten gecorrigeerde elektrische weerstanden was goed. Uit de elektrische weerstand bij 0°C en uit de waarde $K = 5,18 \cdot 10^4 \Omega^{-1}$, die aangenomen werd voor het specifieke geleidingsvermogen, werd afgeleid de vormfactor of de gemiddelde waarde van $\frac{l}{O}$, waarin l de lengte en O de doorsnee van het staafje. Door de

gemeten warmteweerstanden door deze vormfactor te deelen, werd dan de specifieke warmteweerstand w_0 gevonden. In tabel V en fig. 11 vindt men aldus opgegeven tot waterstof-temperaturen de waarde van w_0 en verder van de Wiedemann Franz constante $L = \frac{\rho}{wT}$; deze waarden zijn de gemiddelden van de waarnemingen voor de twee verschillende staafjes.

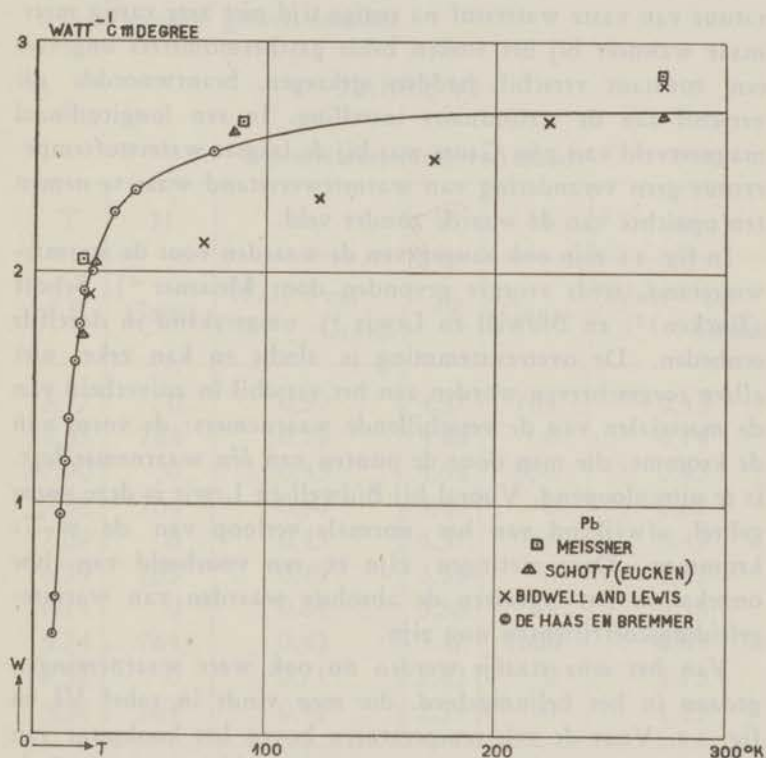


Fig. 11.

De twee laagste punten bij 13.0° en 11.1° werden gemeten in vaste waterstof; hierbij kon de temperatuur aan het onder-einde van het staafje niet op de gewone wijze gemeten worden met een platinathermometer; in de vaste waterstof, waarin niet geroerd kan worden, kon toch bij het langzame verdampen hiervan een temperatuurverschil ontstaan tusschen de bodem van V en de plaats, waar zich de platinathermometer bevond.

Hierom werd een tweede gasthermometer in de cryostaat gebracht, waarvan het reservoir een halve bol was en de platte zijde aangedrukt werd tegen de bodem van de bus V; deze gasthermometer gaf dan de temperatuur T_0 van het onder-einde van het staafje aan. In het gebied van vloeibare waterstof werden beide gasthermometers geijkt ten opzichte van de platinathermometer; in de vaste waterstof werden zonder en met het stoken beide gelijktijdig afgelezen. Steeds is de temperatuur van vaste waterstof na eenige tijd niet zeer rustig meer, maar wanneer bij het stoken beide gasthermometers ongeveer een constant verschil hadden gekregen, beantwoordde dit verschil aan de stationnaire instelling. In een longitudinaal magneetveld van 764 Gauss was bij de laagste waterstoftemperatuur geen verandering van warmteweerstand waar te nemen ten opzichte van de waarde zonder veld.

In fig. 11 zijn ook aangegeven de waarden voor de warmteweerstand, reeds vroeger gevonden door Meissner ¹⁾, Schott (Eucken) ²⁾ en Bidwell en Lewis ³⁾, omgerekend in dezelfde eenheden. De overeenstemming is slecht en kan zeker niet alleen toegeschreven worden aan het verschil in zuiverheid van de materialen van de verschillende waarnemers; de vorm van de kromme, die men door de punten van één waarnemer legt, is te uiteenlopend. Vooral bij Bidwell en Lewis is deze vorm geheel afwijkend van het normale verloop van de w-T-krommen. Deze metingen zijn er een voorbeeld van, hoe onzeker in het algemeen de absolute waarden van warmtegeleidingscoëfficiënten nog zijn.

Van het eene staafje werden nu ook weer waarnemingen gedaan in het heliumgebied, die men vindt in tabel VI en fig. 12. Voor de vele temperaturen boven het kookpunt van helium werd de methode toegepast, beschreven aan het einde van § 5 van het vorige hoofdstuk. Op deze wijze kon in de buurt van het sprongpunt ($7,2^\circ$) gemeten worden. De magneetvelden, waarin beneden het sprongpunt gemeten werd, lagen boven het drempelveld, en men ziet weer dezelfde verschijnselen als bij tin, het kleiner worden van de warmteweerstand in een veld. Een verschil is echter, dat de verhouding

1) Meissner, Ann. d. Phys. 47, 1001, 1915.

2) Schott (Eucken), Verh. D. Phys. Ges. 18, 27, 1916.

3) Bidwell en Lewis, Phys. Rev. 33, 249, 1929.

$\frac{w_n}{w_s}$ voor de warmteweerstanden in het veld en zonder veld niet blijft afnemen, maar een minimum doorloopt. Verder ziet men, dat de w - T -kromme voor een constant magneetveld bij het sprongpunt blijkbaar geheel continu doorloopt; dit is begrijpelijk, omdat in dit geval niets van suprageleiding bemerkt wordt. Van welke aard de discontinuïteit in het sprongpunt is van de w - T -kromme zonder veld, is uit deze waarnemingen geheel onzeker.

TABEL VI

Warmteweerstand van lood

T	H	w_0	T	H	w_0
$^{\circ}\text{K}$	Gauss	Watt $^{-1}$ cm Graad	$^{\circ}\text{K}$	Gauss	Watt $^{-1}$ cm Graad
8,77	0	0,59	4,97	764	0,43
8,55	764	0,75	4,96	0	0,74
7,90	0	0,43	4,64	956	0,43
7,38	764	0,60	4,49	0	0,82
7,09	0	0,45	4,37	956	0,45
6,39	765	0,49	3,84	0	0,95
6,14	0	0,64	3,80	764	0,58
5,74	764	0,43	3,47	1006	0,63
5,51	0	0,71	2,83	0	1,13
5,36	764	0,41	2,59	0	1,25

De elektrische weerstand van het lood was bij de helium-temperaturen zeer klein geworden en daardoor niet nauwkeurig te meten. Ook L is daardoor niet nauwkeurig bekend; men vindt bij 4°K $L = 2 \cdot 10^{-9}$.

§ 5. De metingen van de warmteweerstand van indium.¹⁾

Voorts werd gemeten een staafje indium, gegoten van materiaal, afkomstig van Hilger. De in tabel VII en fig. 13

¹⁾ W. J. de Haas en H. Bremmer, Comm. Leiden n^o 220 b, 1932.

en fig. 14 opgegeven waarden zijn alleen relatieve warmte-
weerstand. Alle waarnemingen hiervan zijn gedaan zonder
magnetveld. Bovendien werden bij één temperatuur van het
vloeibare helium ook weer metingen bij verschillende magneet-
velden verricht.

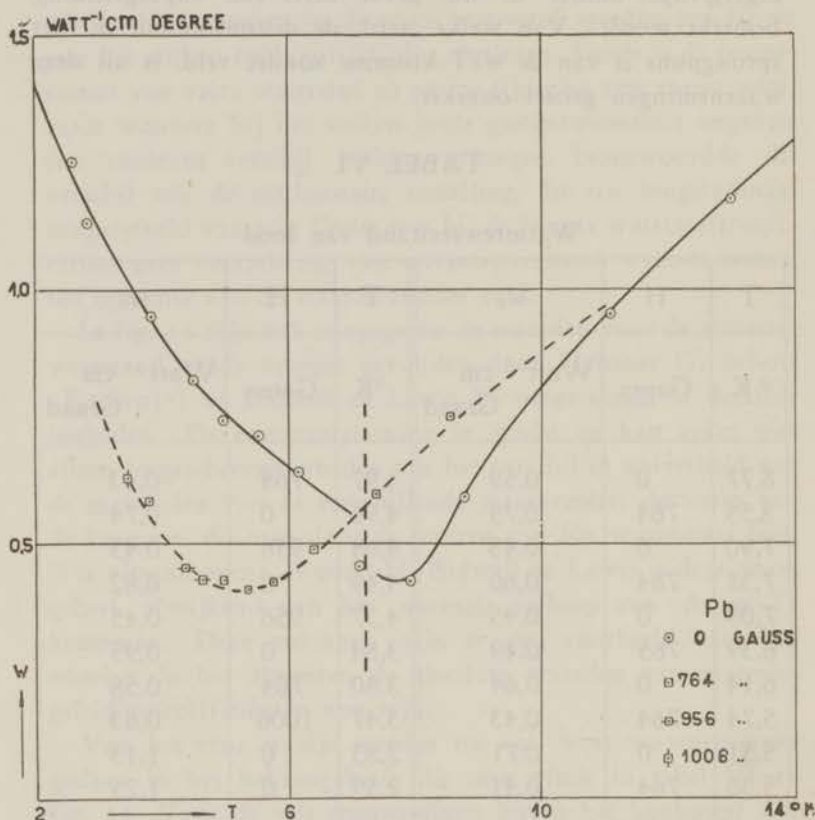


Fig. 12.

Op dezelfde wijze als beschreven voor tin in § 3 werden deze
waarnemingen weer door een kleine correctie herleid op één
temperatuur, nl. 2.13^5 °K. De getallen hiervan vindt men in
tabel VIII en fig. 15. Het bijzondere is hier alleen nog, dat het
veld van 659 Gauss in tegenstelling met de andere velden
transversaal was aangebracht.

Men ziet, dat de warmteverstand reeds in het waterstof-
gebied zijn minimum bereikt; dit moet wel toegeschreven

TABEL VII
Warmteweerstand van indium

T	w	T	w	T	w
°K	Watt ⁻¹	°K	Watt ⁻¹	°K	Watt ⁻¹
94	66,7	4,27	111	3,85	121
34	66,4	3,87	126	3,76	127
23	60,8	3,65	134	3,55	137
20,8	58,2	2,99	167	3,47	145
19,5	56,5	2,63	208	3,26	147
18,3	55,8	2,50	227	3,16	155
15,8	57,0	2,18	291	3,06	163
14,9	57,1	4,05	120	2,97	171
4,84	97	3,95	122		

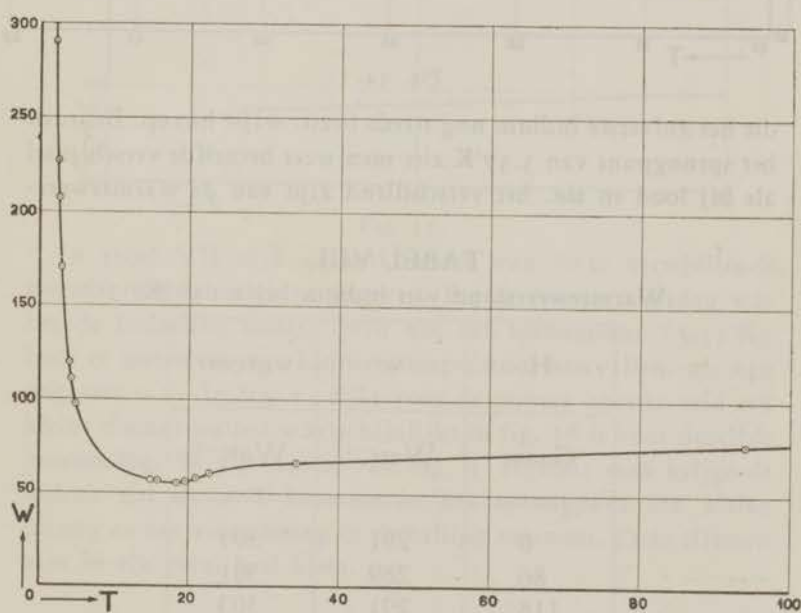


Fig. 13.

worden aan de onzuiverheid, die bij indium zeker grooter is dan bij lood en tin; de veel grootere electriche restweerstand,

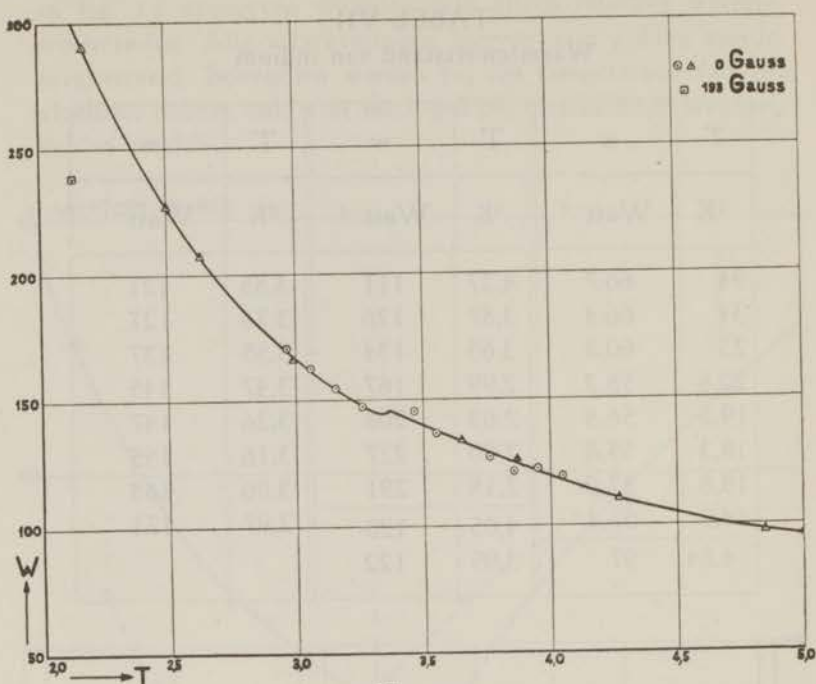


Fig. 14.

die het zuiverste indium nog steeds bezit, wijst hierop. Beneden het sprongpunt van $3,37^{\circ}\text{K}$ ziet men weer hetzelfde verschijnsel als bij lood en tin, het verschillend zijn van de warmteweer-

TABEL VIII

Warmte weerstand van indium bij $2,13^{\circ}\text{K}$.

H	w	wgecorr.
Gauss	Watt ⁻¹	Watt ⁻¹
0	291	304
86	289	301
118	291	303
159	254	257
193	239	239
659	244	244

stand zonder veld en in een magneetveld boven het drempelveld. De fig. 15 is geheel analoog aan de fig. 9 voor tin; ook hier geen verandering, zoolang het magneetveld kleiner is dan het drempelveld. In het veld van 159 Gauss is het staafje weer gedeeltelijk suprageleidend, doordat dit veld gelegen was tusschen de drempelvelden, resp. behoorende bij de temperaturen van het boveinde en het benedeneinde van het staafje (door stippellijnen aangegeven); de schijnbare waarde van w ligt dus tusschen de waarden van w_a en w_n in. Het hoogste veld was hier transversaal, en of het veld transversaal of longitudinaal is, geeft blijkbaar geen verschil, wanneer het veld eenmaal grooter is dan het drempelveld.

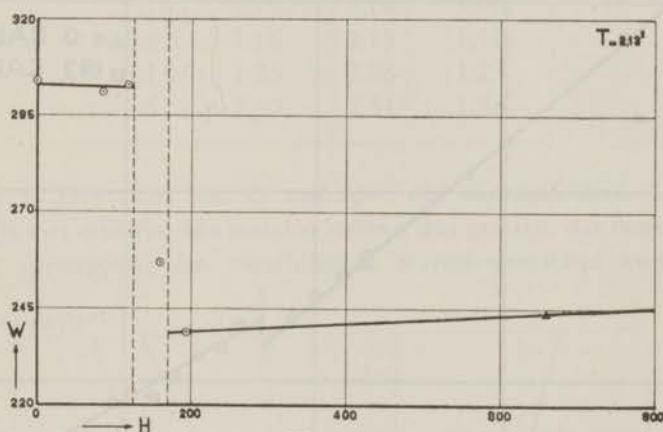


Fig. 15.

In tabel VII zijn de uitkomsten van twee verschillende meetdagen gescheiden aangegeven. Bij de tweede meetdag was het de bedoeling vooral dicht om het sprongpunt ($3.37^\circ K$) heen te meten en met kleinere temperatuurintervallen, nl. van ongeveer 0.1° . In fig. 14 lijkt voor de punten zonder veld een kleine discontinuïteit waarschijnlijk; in fig. 16 is voor dezelfde punten $\log. W$ als functie van $\log. T$ afgezet; men krijgt de indruk dat de w - T -kromme in het sprongpunt een kleine sprong en een verandering in de helling vertoont. Deze effecten zijn in elk geval heel klein.

§ 6. De metingen van de warmteweerstand van kwik.

Voor de methode bij deze meting verwijzen we naar § 9 van het vorige hoofdstuk. De aanleiding tot deze meting was

vooral dat bij de twee temperaturen $3,8^\circ$ en $4,8^\circ$ in het heliumgebied, waarbij Onnes en Holst vroeger de warmtegeleiding bepaald hadden, de warmteweerstand nog afnam bij dalende temperatuur; de ombuigingstemperatuur, waarbij w minimum, die bij onze metingen het laagst lag bij lood (nl. ongeveer 6°K), zou bij kwik dus nog beneden $3,8^\circ$ moeten liggen. De resultaten, alleen voor heliumtemperaturen, van tabel IX en fig. 17 vertoonen weer dezelfde verschijnselen als de vorige suprageleiders. Het sprongpunt van kwik ligt bij ongeveer $4,17^\circ\text{K}$ en alle meettemperaturen lagen dus beneden het sprongpunt.

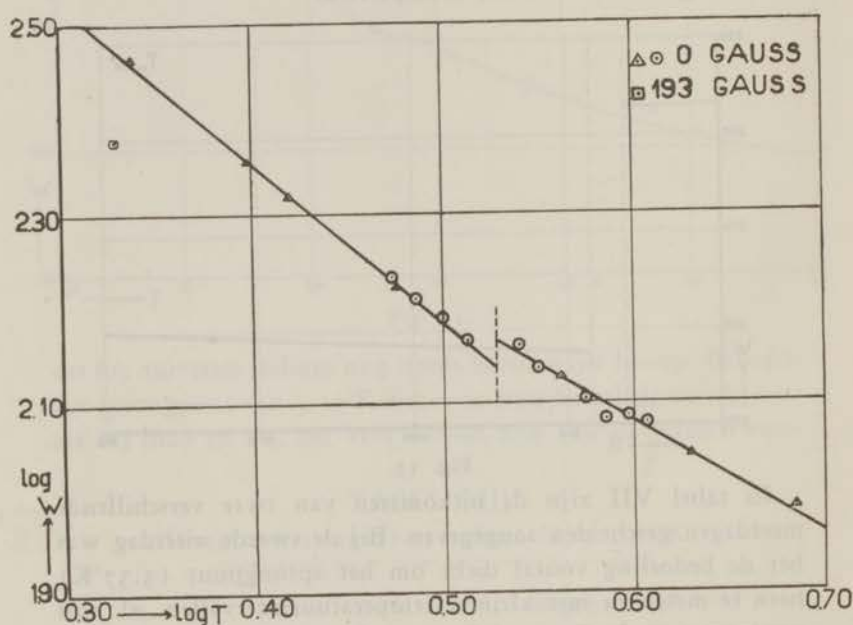


Fig. 16.

Bij alle temperaturen ziet men dan ook weer, dat in het veld van 436 Gauss dat steeds boven het drempelveld was, er een warmteweerstand $w_n < w_s$ is; het verschil tusschen w_n en w_s is echter minder groot dan bij lood. We hebben weer alleen relatieve waarden voor de warmteweerstand opgegeven. We zien, dat de warmteweerstand minimum is voor een temperatuur dicht onder de laagste temperatuur, waarbij Onnes en Holst nog gemeten hebben.

TABEL IX
Warmteweerstand van kwik

0 Gauss		436 Gauss	
T	w	T	w
$^{\circ}\text{K}$	Watt^{-1}	$^{\circ}\text{K}$	Watt^{-1}
4,07	1,43	4,07	1,29
3,76	1,19	3,76	1,06
3,45	1,18	3,15	1,12
3,14	1,25	2,76	1,23
2,51	1,50	2,51	1,36

§ 7. *Overzicht van de metingen van supraconductors.*

De vier onderzochte metalen hebben dus gemeen, dat beneden hun sprongpunt een verschillende warmteweerstand zonder

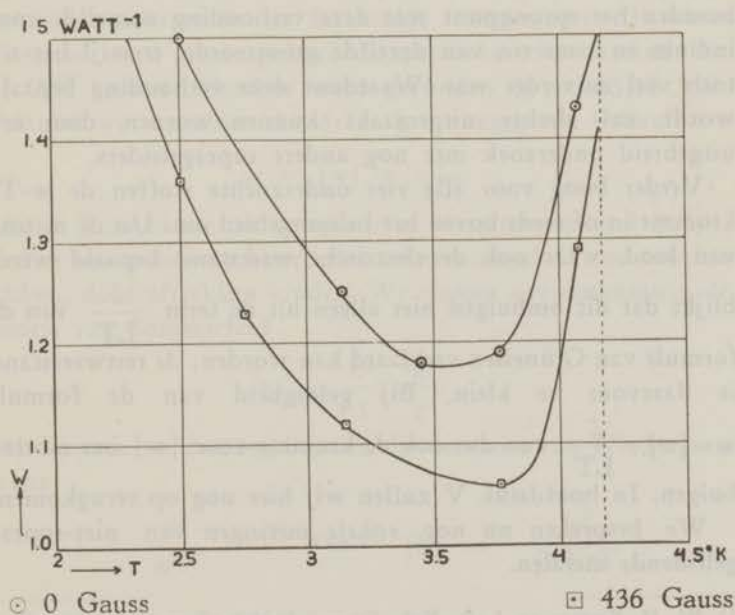


Fig. 17.

veld en in een veld boven het drempelveld bestaat, die we resp. w_s en w_n noemden, en dat $w_n < w_s$ is. Dicht onder het sprongpunt verschillen w_n en w_s nog weinig, bij het lager worden van de temperatuur wordt het verschil echter grooter, maar het werd dan later voor lood en kwik weer kleiner. Dit laatste zou verband kunnen houden met het energiever- schil tusschen suprageleidende en normale toestand. Zooals bekend is uit de metingen van Keesom en Kok wordt de soortelijke warmte ook veranderd door de suprageleiding ¹⁾. Door thermodynamische beschouwingen kon Gorter ²⁾ het energiever- schil ΔE tusschen de suprageleidende en de normale toestand (in een magneetveld) bij dezelfde temperatuur bepalen; wanneer de drempelvelden bekend zijn, kan ΔE als functie van T berekend worden. Dan blijkt vanaf het sprong- punt eerst ΔE toe te nemen en daarna weer af te nemen. Het zou zeer begrijpelijk zijn, wanneer dit verschijnsel zich ook afspiegelt in de warmtegeleiding, want warmtegeleiding is toch een transport van energie.

We krijgen verder de indruk dat de verhouding $\frac{w_n}{w_s}$ niet sterk van de zuiverheid afhangt. Voor een temperatuur evenver beneden het sprongpunt was deze verhouding namelijk voor indium en voor tin van dezelfde grootteorde, terwijl het tin toch veel zuiverder was. Waardoor deze verhouding bepaald wordt, zal slechts uitgemaakt kunnen worden door een uitgebreid onderzoek met nog andere suprageleiders.

Verder boog voor alle vier onderzochte stoffen de w - T - kromme in of reeds boven het heliumgebied om. Uit de meting van lood, waar ook de electriche weerstand bepaald werd, blijkt dat dit ombuigen niet alleen uit de term $\frac{\zeta}{LT}$ van de formule van Grüneisen verklaard kan worden; de restweerstand is daarvoor te klein. Bij geldigheid van de formule $w = [w] + \frac{\zeta}{LT}$, zou dus ook de kromme voor $[w]$ om moeten buigen. In hoofdstuk V zullen wij hier nog op terugkomen.

We bespreken nu nog enkele metingen van niet-supra- geleidende metalen.

1) W. H. Keesom en J. A. Kok, Comm. Leiden, n^o 221 e, 1932.

2) C. J. Gorter, Arch. Teyler, 7, 378, 1933.

§ 8. *De metingen van de warmteweerstand van koper.*

Uit de metingen van Grüneisen en Goens ¹⁾ en van Schott ²⁾ was bekend, dat de warmteweerstand van zuiver koper bij het kookpunt van waterstof zeer klein wordt, nl. ongeveer $1/20$ van de waarde bij kamertemperatuur. Een staafje van gewone dikte van koper zou daarom moeilijk in het toestel met de gasthermometer gemeten kunnen worden; de soldeerovergangen aan de uiteinden zouden relatief van te veel invloed worden. Genomen werd daarom een koperdraadje van 0,2 mm. dikte, vervaardigd door Dr. C. Groeneveld. Door het grootte specifieke warmtegeleidingsvermogen was de warmteweerstand hiervan bij waterstoftemperaturen nog niet zóó groot, dat bij het meten de instelling van de stationnaire toestand te lang duurde; bij zuurstoftemperaturen, waar de warmteweerstand veel grooter is, zou dit wel het geval geweest zijn. Er werden daarom alleen metingen gedaan in het waterstofgebied.

Tegelijk met het warmtegeleidingsvermogen werd ook weer de electriche weerstand bepaald. Door het specifieke electriche geleidingsvermogen bij 0°C op $64,1 \cdot 10^4 \Omega^{-1}$ te stellen, kon de vormfactor en daarmee de specifieke warmteweerstand w_0 berekend worden. Uit de electriche weerstanden bij lage waterstoftemperaturen en bij eenige temperaturen in vaste waterstof werd geëxtrapoleerd de specifieke restweerstand, die bij 0°K bestaat; hiervoor werd gevonden $\zeta_0 = 4,5 \cdot 10^{-9} \Omega$. Wanneer we aannemen dat de in § 1 aangegeven formule

$$w = [w] + \frac{\zeta}{LT}$$

juist is, kunnen we nu de specifieke warmteweerstand $[w_0]$, die het meest zuivere koper met restweerstand 0 zou moeten hebben, door aftrekken vinden. We namen overeenkomstig de theorie van Sommerfeld

$$L = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2}$$

Ook kunnen we dan nog bepalen de constante van Wiedemann Franz

$$L = \frac{\rho}{wT}, \text{ en de waarde } [L] = \frac{[\rho]}{[w] \cdot T}$$

¹⁾ E. Grüneisen en E. Goens, l.c.

²⁾ Schott (Eucken), l.c.

die deze constante voor het geheel zuivere koper zou moeten hebben. Deze gegevens vindt men alle in tabel X.

In fig. 18 zijn getekend de krommen voor W_0 en $[w_0]$; bovendien is daar nog opgegeven het door Grüneisen en Goens voor een natuurlijk eenkristal gemeten punt; voor dit eenkristal gaven zij op $\zeta = 0$ en het bedoelde punt moet dus gelegen zijn op de $[w_0]$ -T-kromme; de overeenstemming is niet slecht.

De punten van de $[w_0]$ -T-kromme voldoen ongeveer aan de betrekking

$$[w_0] = a T^{2.4}$$

dit lijkt veel op de door de theorie van Peierls voorspelde wet $[w_0] = a T^2$. Men moet echter bedenken, dat de genoemde berekening van $[w_0]$ door extrapolatie onzeker is; in de eerste plaats moet bekend zijn, dat de daarvoor gebruikte formule juist is, in de tweede plaats voldoet koper niet streng aan den regel van Matthiessen; de restweerstand is namelijk niet volkomen een additief bedrag voor het onzuivere koper en dit is voor toepassing van de formule noodig.

TABEL X
Warmteweerstand van koper

T	w_0	$[w_0]$	L .10 ⁹	[L] .10 ⁹
° K	Watt ⁻¹ cm Graad	Watt ⁻¹ cm Graad	Ohm. Watt. Graad ⁻²	Ohm. Watt. Graad ⁻²
20,1	0,0182	0,0091	16	7,2
19,0	0,0177	0,0081	16	6,7
18,0	0,0177	0,0075	17	6,1
17,1	0,0172	0,0065	18	6,1
16,2	0,0166	0,0053	19	6,2
14,8	0,0169	0,0045	19	5,7
14,5	0,0168	0,0042	20	5,9

§ 9. De metingen van de warmteweerstand van wolfram.

Tot de metalen, die in de laatste tijd blijkens hun lage elektrische restweerstand zeer zuiver te maken zijn, behoort wolfram. Het was daarom van belang dit ook te meten. Om de redenen, genoemd in § 8 van het vorige hoofdstuk, moest

hier een speciale methode gebruikt worden, die daar beschreven werd. Het gebruikte staafje werd gemaakt in het natuurkundig laboratorium van de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

Er werden weer alleen metingen gedaan in het waterstofgebied. Door bij 0 °C te nemen als waarde van de specifieke elektrische weerstand $0,0489 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$, gemeten door Geiss en

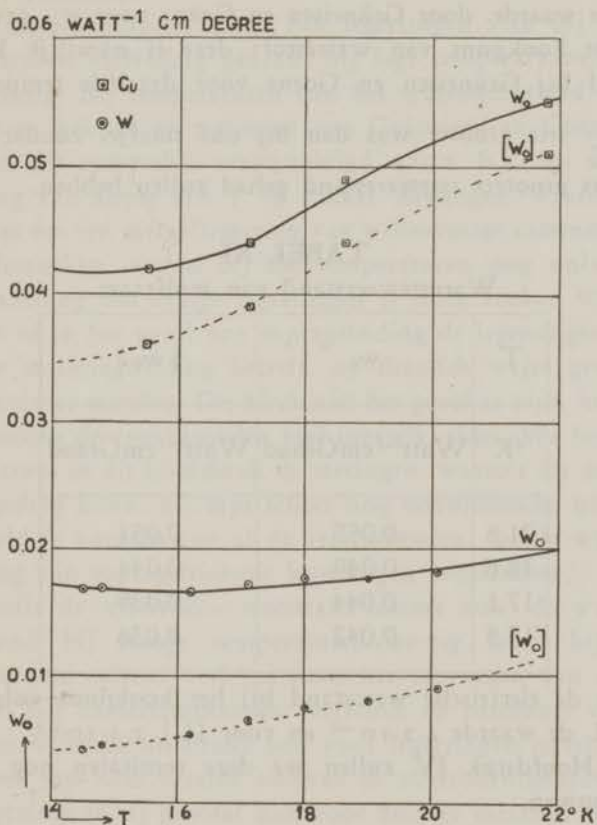


Fig. 18.

van Liempt¹⁾, werd weer de vormfactor berekend en daarmee de specifieke warmte weerstand w_0 . In het temperatuurgebied van vaste waterstof was de elektrische weerstand reeds vrijwel constant, zoodat de restweerstand ζ nauwkeurig bepaald kon worden; de verhouding $\frac{\zeta}{R^\circ C}$ bedroeg 0,00046. Met dezelfde

¹⁾ W. Geiss en J. A. M. Van Liempt, Zs. f. Metallk. 17.194, 1925.

formule als bij koper werd door aftrekking nu weer $[w_0]$ bepaald; in fig. 18 vindt men weer de krommen voor w_0 en $[w_0]$. Men ziet, dat $[w_0]$ in het geheel niet zoo sterk afneemt met de temperatuur als bij koper; men verwacht dat de kromme bij iets lagere temperaturen dan waarbij nog gemeten werd dezelfde ombuiging zal vertoonen als de krommen voor de suprageleiders. Er is geen overeenstemming met de waarde, door Grüneisen en Goens voor w_0 gevonden bij het kookpunt van waterstof; deze is namelijk kleiner, hoewel bij Grüneisen en Goens voor dezelfde temperatuur $\frac{R}{R_0 \text{ } ^\circ\text{C}}$ iets grooter was dan bij ons staafje, zoodat dezen een iets grootere restweerstand gehad zullen hebben.

TABEL XI
Warmteweerstand van wolfram

T	w_0	$[w_0]$
$^\circ\text{K}$	$\text{Watt}^{-1}\text{cmGraad}$	$\text{Watt}^{-1}\text{cmGraad}$
21,8	0,055	0,051
18,6	0,049	0,044
17,1	0,044	0,039
15,5	0,042	0,036

Uit de elektrische weerstand bij het kookpunt volgt nog voor L de waarde $4,2 \cdot 10^{-9}$ en voor $[L]$ $2,3 \cdot 10^{-9}$.

In Hoofdstuk IV zullen we deze resultaten nog verder beschouwen.

HOOFDSTUK III

DE METINGEN VAN LEGEERINGEN

§ 1. Inleiding.

Warmtegeleidingsmetingen van legeringen zijn bij hoge temperaturen veelvuldig gedaan, bij lage temperaturen echter zeer weinig. Bij temperaturen van het waterstofgebied waren ons alleen bekend de metingen van Grüneisen en Goens van metalen, die opzettelijk verontreinigd waren, b.v. een verontreiniging van koper met 1 % nikkel. Metingen, waarbij het doel was om een metaallegering van willekeurige samenstelling te onderzoeken, waren bij die temperaturen nog onbekend. De aanleiding om eenige legeringen te onderzoeken was, na te gaan of in het geval van suprageleiding de legeringen zich, wat de warmtegeleiding betreft, op dezelfde wijze gedragen als de zuivere metalen. Dit bleek niet het geval te zijn, integendeel worden de verschijnselen veel ingewikkelder. We beschrijven daarom in dit hoofdstuk de metingen, waaruit dit zonderlinge gedrag bleek; zij zijn echter nog onvoldoende, om zich een beeld te vormen van al de verschijnselen, die de warmtegeleiding van suprageleidende legeringen beheerschen.

Evenals de elektrische weerstand neemt ook de warmte weerstand bij hoge temperaturen weinig, maar bij lage temperaturen relatief veel toe door het toevoegen van andere stoffen. Bij kamertemperatuur verschilt de constante van de wet van Wiedemann Franz ook voor legeringen meestal niet zeer veel van haar waarde volgens de electronentheorieën; in het algemeen is zij grooter dan voor zuivere metalen, hetgeen beteekent dat door legeren de elektrische weerstand naar verhouding sterker toeneemt dan de warmte weerstand.

Bij lage temperaturen kunnen we weer beschouwen de regel van Grüneisen (zie § 1 van het vorige hoofdstuk)

$$w = [w] + \frac{\zeta}{LT} \quad (1)$$

Bij de kleine verontreinigingen van zuivere metalen, waarvoor Grüneisen deze regel toepaste, stemde zij goed overeen met de experimenteele resultaten. Is men ver af van het zuivere metaal,

dan is de tweede term nog steeds bepaald, ζ is dan de elektrische restweerstand bij lage temperaturen, die zeer groot

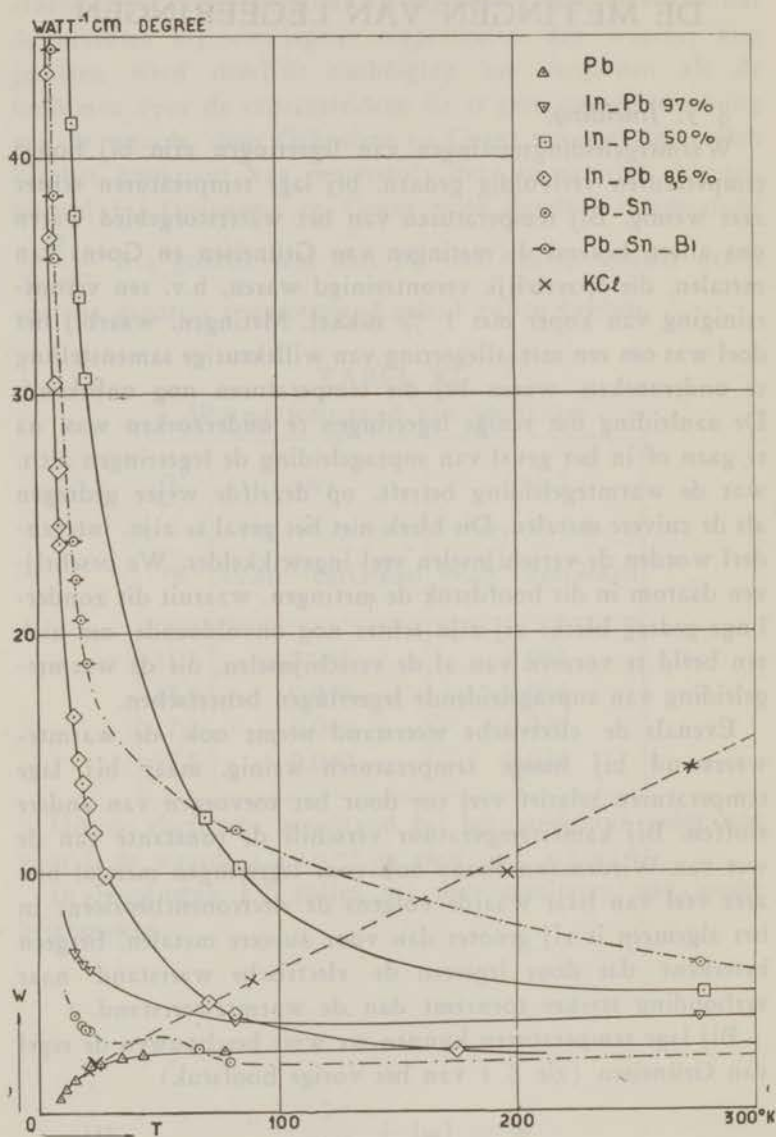


Fig. 19.

wordt; voor $[w]$ moet men dan, wanneer men een legering

van twee componenten heeft, deze grootheid volgens een mengingsregel samenstellen uit de warmteweerstanden van deze componenten. Volgens onze metingen gaat de regel niet meer op voor legeringen van grootere concentraties, maar wel blijft de grootteorde juist. Dit laatste beteekent, dat voor zeer lage temperaturen de warmteweerstand sterk toeneemt; men krijgt hierdoor dat bij lage temperaturen legeringen, ook van geringe concentratie, slechtere warmtegeleiders worden dan zuivere kristallen van electricisch isoleerende stoffen; de warmteweerstand van de laatsten is tot aan waterstoftemperaturen ongeveer evenredig met de absolute temperatuur en neemt dus nog steeds af. In fig. 19 vindt men de warmteweerstanden van alle door ons gemeten legeringen; ter vergelijking zijn ook aangegeven de punten, door Eucken ¹⁾ gemeten voor kaliumchloride; men ziet dat bij waterstoftemperaturen al deze legeringen een grootere warmteweerstand dan KCl hebben, en dat het KCl zelfs een warmteweerstand heeft van dezelfde orde als zuiver lood.

Wat hun physische eigenschappen betreft, kan men de legeringen in hoofdzaak in drie groepen verdeelen:

- 1°) vaste oplossingen. Tot een zekere concentratie, of voor alle concentraties, kan men het eene metaal B oplossen in het andere metaal A, waarbij de atomen van B statistisch verdeeld zijn over het rooster van A. Deze legeringen voldoen meer of minder goed aan de regel van Matthiessen, d.w.z. dat de electricische weerstand ϱ de som is van de electricische weerstand van A, vermeerderd met het temperatuurafhankelijke bedrag ζ of $\varrho = \varrho_A + \zeta$.
- 2°) mechanische mengsels. Heeft men een concentratie, die in ligt tusschen de maximale concentratie x_1 , waarmee B in A opgelost kan worden, en de maximale concentratie x_2 , waarmee nog A in B oplost, d.w.z. in de z.g. «Mischungslücke», dan ontstaat in het algemeen een mengsel van de concentraties x_1 en x_2 . De electricische weerstand is in deze gevallen goed te benaderen door mengingsregels; heeft men twee stoffen met de electricische specifieke weerstanden ϱ_1 en ϱ_2 , en vormt men een mengsel, waarin beiden resp. de volumencentraties c_1 en c_2 hebben, dan is een veel

1) Eucken, Verh. D. phys. G. 13, 829, 1911.

gebruikte regel, dat de weerstand van het mengsel voorgesteld kan worden door

$$\rho = \rho_1^{c_1} \cdot \rho_2^{c_2} \quad (2) ;$$

In het gebied eener Mischungslücke zou men dit kunnen toepassen, waarbij dan ρ_1 de verzadigde oplossing van B in A, en ρ_2 van A in B betreft. Een bijzonder geval van de mechanische mengsels zijn de eutectica; doordat bij deze de vloeistof bij de stoltemperatuur in zijn geheel tot vaste stof wordt, zonder dat eerst een andere concentratie uitgekristalliseerd wordt, kunnen zij zeer homogeen van samenstelling zijn.

- 3^o) singuliere oplossingen. Dit zijn gevallen, waarbij bij zeer speciale samenstellingen de atomen van B op bepaalde wijze geordend tusschen de atomen van A voorkomen en er een soort nieuw rooster gevormd wordt. Men heeft dan ook veel overeenkomst met de zuivere metalen, de elektrische weerstand wordt kleiner dan hij anders voor dergelijke legeringen zou zijn.

Zowel bij de electriciteits- als warmtegeleiding blijkt duidelijk de overgang tusschen deze verschillende groepen. Zet men w (electrische of warmteweerstand) uit als functie van de concentratie bij een bepaalde temperatuur, dan vindt men een knik bij de concentratie van de verzadiging; komt men nl. in het gebied van de mechanische mengsels, dan neemt w minder sterk toe met de concentratie, dan in het daarnaast aansluitende gebied van de vaste oplossingen, of kan zelfs afnemen.

Van de eerste groep legeringen onderzochten we lood-thallium en drie indiumlood-legeringen; tot de tweede groep behooren een lood-tin-legering en het eutecticum van lood, tin en bismuth, nl. Rose's metaal.

§ 2. De warmtegeleiding van een lood-tin-legering.

Gemeten werd een staafje van 56 gewichtsprocent lood en 44 gewichtsprocent tin, de samenstelling, die veel voor tinsoldeer gebruikt wordt. Zooals bij de meeste legeringen werd het staafje kort en dik genomen; de totale warmteweerstand werd dan van dezelfde grootteorde als bij de metingen van zuivere metalen, zoodat men ongeveer even lang moest wachten op de stationnaire instellingen. Als volgt werd de specifieke

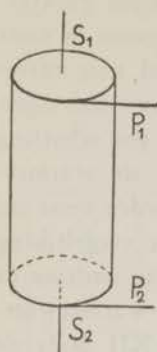


Fig. 20

warmteweerstand berekend: na de meting werden aan de uiteinden van de as van het korte staafje twee stroomtoevoerdraden s_1 en s_2 met Wood's metaal vastgesoldeerd; verder werden op dezelfde wijze aan de uiteinden van een beschrijvende lijn de potentiaaldraden p_1 en p_2 bevestigd (zie fig. 20); is nu de aldus op een compensatiebank gemeten elektrische weerstand ϱ_1 en de soortelijke weerstand ϱ_0 , de hoogte h , de straal r , dan geldt ¹⁾

$$\varrho_1 = \frac{h}{r^2} \left(1 - 0,77 \frac{r}{h}\right) \varrho_0 = A_1 \varrho_0$$

en de vormfactor A_1 kan hier berekend worden; was ϱ de elektrische weerstand, zooals die gemeten was in het toestel voor de warmtegeleidingsmeting, en was daarbij \bar{A} de onbekende vormfactor, dan is $\varrho = \bar{A} \varrho_0$; de soortelijke warmteweerstand vindt men dan uit

$$w_0 = \frac{w}{\bar{A}} = \frac{\varrho_1}{\varrho} \frac{w}{A_1}$$

Lood en tin lossen maar weinig in elkaar op; men heeft bijna te maken met een mengsel van zuiver lood en tin. De resultaten vindt men in tabel XII; we wilden probeeren, of een formule, die gebaseerd is op vergelijking (1), deze resultaten kan weergeven. Eigenlijk is formule (1) opgeschreven voor een metaal met geringe verontreiniging en is $[w]$ de warmteweerstand van 't zuivere metaal. Bij een legering kan men niet meer spreken van een verontreinigd metaal; omdat lood en tin maar weinig in elkaar oplossen, bestaat onze legering bijna uit een mengsel van zuiver lood en tin; hiervan zou de warmteweerstand bepaald moeten worden volgens een regel voor mengsels, bijv. formule (2). We hebben daarom de warmteweerstand berekend volgens formule (1), waarin voor $[w]$ de uitdrukking van formule (2) werd toegepast; op deze wijze verkrijgt men de formule:

$$w_{\text{ber}} = w_{\text{Pb}}^{0,45} w_{\text{Sn}}^{0,55} + \frac{\zeta}{LT}$$

De exponenten waren de volume-concentraties van het lood en

1) Encyclopaedie der Math. Wissensch. V, II, pg. 412.

tin; de restweerstand ζ kon op de gewone wijze geëxtrapoleerd worden uit de elektrische weerstanden, gemeten in vaste waterstof. Verder was w_{pb} de warmteweerstand van zuiver lood, waarvoor genomen werden de gegevens van onze eigen metingen. De warmteweerstand w_{Sn} werd door een schatting afgeleid uit de relatieve waarden, die we voor de warmteweerstand van tin gemeten hebben; absolute waarden voor tin hebben wij niet gemeten, maar we konden door vergelijking bij de hogere temperaturen met waarnemingen van anderen de vormfactor schatten en daarmee de soortelijke warmteweerstanden afleiden. De laatste rubriek van tabel XII geeft de aldus berekende warmteweerstanden aan.

TABEL XII
Warmteweerstand van lood-tin

T	w_0	$L \cdot 10^9$	w_0 ber.
$^{\circ}K$	$Watt^{-1}cmGraad$	$\frac{Ohm \cdot Watt}{Graad^{-2}}$	$Watt^{-1}cmGraad$
70	2,07	17,5	2,24
66	2,65	20,9	2,29
20,8	3,40	22,2	3,48
18,9	3,48	23,1	3,90
17,1	3,62	23,9	4,32
14,7	4,01	24,3	5,02

In fig. 19 ziet men, dat de w - T -kromme twee buigpunten heeft. De berekende waarden voor w hebben ook een dergelijk verloop en geven dus kwalitatief het gedrag goed aan. Men bedenke, dat de specifieke warmteweerstanden onzeker zijn, terwijl ook niet vaststaat, dat genoemde mengingsregel toegepast mag worden. Dat we hier een mengsel, en niet een vaste oplossing hebben, blijkt vooral duidelijk daaruit, dat tot ongeveer $70^{\circ}K$ de warmteweerstand kleiner is dan die van zuiver lood; wanneer men een vaste oplossing had van lood met een andere stof, dan zou de warmteweerstand voor alle temperaturen grooter geweest zijn dan voor zuiver lood; zij kan nu kleiner zijn, doordat de specifieke warmteweerstand van tin lager is dan die van lood, en de zuivere mengings-

TABEL XIII

Warmteweerstand van Rose's metaal

T	H	w_0	$L \cdot 10^9$
$^{\circ}\text{K}$	Gauss	$\text{Watt}^{-1}\text{cmGraad}$	$\text{Ohm.Watt. Graad}^{-2}$
276	0	6,1	35,1
82	0	11,8	34,9
20,1	0	18,8	65,6
17,9	0	20,6	66,4
16,1	0	22,3	67,4
14,7	0	23,9	68,7
8,26	0	35,7	
8,26	721	35,7	
7,52	0	38,4	
7,52	721	38,6	
6,74	0	44,5	
6,73	721	44,8	
5,31	0	62,5	
5,31	721	62,3	
4,26	0	88,9	
4,26	721	89,1	
3,85	0	109	
3,85	721	108	
3,53	0	126	
3,53	721	126	
3,20	0	152	
3,20	721	153	
2,88	0	172	
2,88	721	170	
2,60	0	211	
2,60	721	211	

weerstand moet tusschen de weerstanden van lood en tin in gelegen zijn. Bij de lagere temperaturen gaat weer de invloed van de term $\frac{\zeta}{LT}$ overheerschen. In Tabel XII vindt men

ook nog weer de constante van Wiedemann Franz opgegeven.

§ 3. *De warmtegeleiding van Rose's metaal.*

Onderzocht werd een staafje van de gewichtspercentages 50 % Bi, 25 % Pb, 25 % Sn; dit is ongeveer de eutectische samenstelling van deze drie componenten.

De specifieke weerstanden (zie tabel XIII) werden afgeleid op dezelfde wijze als bij de tin-lood-legering. Ook werden in helium metingen gedaan waarbij men steeds beneden het sprongpunt van deze suprageleidende legering was. Dit ligt nl. bij 8,5°K. De ligging van het sprongpunt konden we niet direct electricisch controleeren, omdat het boven het sprongpunt van helium ligt. De ligging van het sprongpunt en de restweerstand ζ in het sprongpunt werden als volgt bepaald: voor het meten van de warmteweerstanden w boven de kookpunttemperatuur T_0 van helium moesten hooge stroomstroomen i gebruikt worden; gaven deze een stationnaire temperatuur T_1 dan was

$$i = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{w_{ij}}$$

zoodra T_1 grooter werd dan het electriche sprongpunt T_s , was een gedeelte van het staafje niet meer suprageleidend en kon men dus een kleine electriche weerstand $\varrho < \zeta$ meten. Was l_1 de lengte van het suprageleidende en l_2 van het niet-suprageleidende stuk, en l de totale lengte van het staafje, dan gold

$$\varrho = \frac{l_2}{l} \zeta.$$

De warmteweerstand van het suprageleidende stuk was $\frac{l_1}{l} w$, zoodat voor dit stuk

$$i = \int_{T_0}^{T_s} \frac{dT}{\frac{l_1}{l} w}$$

$$\text{of } \frac{l_1}{l} = \frac{i_0}{i}, \text{ wanneer } i_0 = \int_{T_0}^{T_s} \frac{dT}{w}$$

de warmtestroom was, juist noodig om het sprongpunt te bereiken. Dan is dus

$$\varrho = \frac{l_2}{l} \zeta = \left(1 - \frac{l_2}{l}\right) \zeta \text{ of } \varrho = \left(1 - \frac{i_0}{i}\right) \zeta$$

We bepaalden ϱ bij eenige stroomstroommen $i > i_0$; door ϱ graphisch uit te zetten als functie van $\frac{1}{i}$ kregen we een rechte lijn en de ligging van die lijn bepaalde ζ en i_0 . De waarde van ζ kwam overeen met de rechtstreeks gemeten elektrische weerstand bij lage waterstoftemperaturen. Maakt men ook nog een graphische voorstelling van i als functie van T_1 , dan vindt men door interpolatie uit de berekende waarde van i_0 het gezochte sprongpunt T_s . Aldus vonden we hiervoor zonder veld $8,46^\circ$ en in het longitudinale magneetveld van 721 Gauss $8,29^\circ$.

De metingen in magneetvelden in het heliumgebied waren dus alle in een veld beneden het drempelveld. Men ziet dat er bij alle heliumtemperaturen slechts veranderingen waren van de orde van de meetnauwkeurigheid. Omdat het veld beneden het drempelveld lag, zou men inderdaad geen veranderingen verwachten. Bij de andere legeringen kwamen dergelijke veranderingen echter wel voor. Aan de w - T -kromme ziet men geen opvallende discontinuïteit bij het sprongpunt van $8,46^\circ$; beschouwt men echter de w - $\frac{1}{T}$ kromme, dan schijnt deze bij de sprongpunten van lood ($7,2^\circ$) en van tin ($3,73^\circ$) op het bestaan van een kleine knik te wijzen.

In fig. 21 ziet men de warmteweerstanden in het heliumgebied van de onderzochte legeringen. Verder is door stippellijnen tot aan het betreffende sprongpunt de kromme van $\frac{\zeta}{LT}$ aangegeven; volgens de regel van Grüneisen moest $w > \frac{\zeta}{LT}$ zijn, maar we zien, dat steeds $w < \frac{\zeta}{LT}$ is; zoo is voor Rose's metaal in het sprongpunt $\frac{\zeta}{LT} = 116$ en de gemeten warmteweerstand ongeveer 35.

§ 4. De warmtegeleiding van indium-lood-legeeringen.

Gemeten werden drie staafjes, waarvan het gehalte aan lood resp. 8.6, 50 en 99 atoomprocent bedroeg ¹⁾. Indium en lood vormen voor alle onderlinge concentraties vaste oplossingen en het sprongpunt van deze legeringen verandert dan ook continu met de samenstelling.

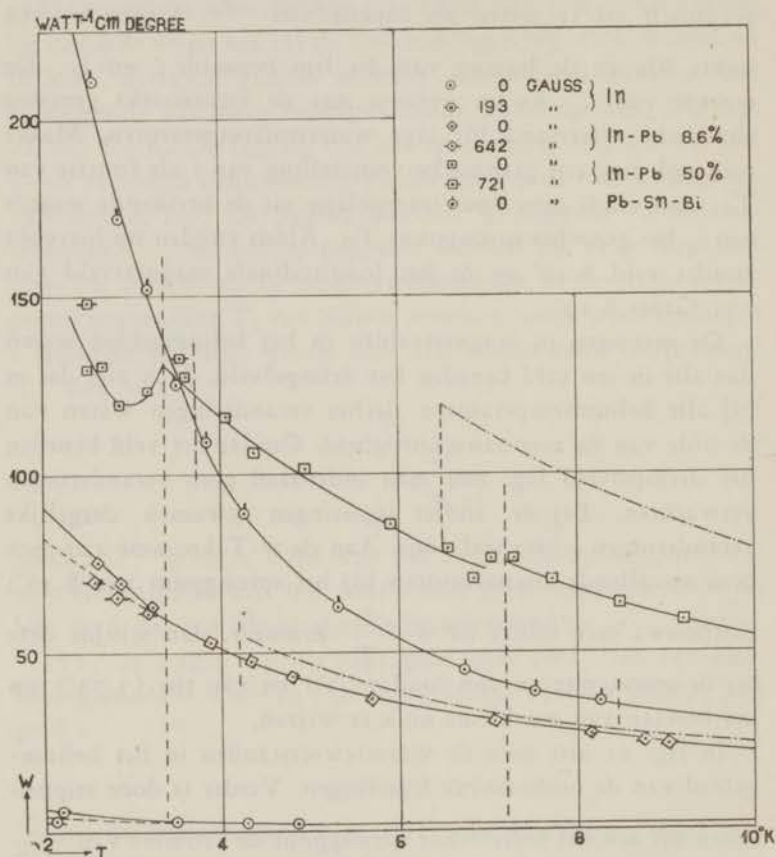


Fig. 21.

Bij deze staafjes werd Rose's metaal, dat een lager smeltpunt heeft dan elk van deze legeringen gebruikt als soldeermateriaal voor de eindcontacten. Hiervoor werd gecorrigeerd, op dezelfde wijze als besproken op blz. 38 voor lood. De vormfactor werd weer bepaald volgens de methode van § 2. Voor het

¹⁾ De concentraties werden chemisch gecontroleerd door Dr. C. Groeneveld; gaarne betuig ik hem hiervoor mijn dank.

eerste staafje was het sprongpunt ongeveer bij het kookpunt van helium gelegen; de restweerstand ζ volgde direct uit de weerstanden, gemeten bij het opwarmen boven het kookpunt. Van het tweede staafje was de sprongpuntstemperatuur boven het kookpunt; door toepassing van dezelfde methode als bij Rose's metaal werd de restweerstand gevonden, en tevens het sprongpunt van 6.54° . Van het derde staafje werden geen metingen in helium gedaan.

In de nevenstaande rubrieken vindt men in de achterste kolom weer de weerstanden, berekend volgens (1); hierbij werd voor $[w]$ genomen de specifieke weerstand zooals deze zou zijn bij evenredigheid met de volumeconcentratie; de specifieke weerstand van indium was niet nauwkeurig bekend, maar dit is niet van belang, omdat $[w]$ toch zeer klein is ten

opzichte van $\frac{\zeta}{LT}$. Om dezelfde reden is het ook onverschillig,

of men $[w]$ op deze eenvoudige wijze afleidt dan wel volgens de meer gecompliceerde formule (2). Het blijkt nu, dat bij de lage temperaturen, het duidelijkst bij de nog boven het sprongpunt gelegen temperaturen in het heliumgebied, $w < w_{ber.}$ is, vooral is dit het geval voor de legering van 50 %; dit kan verklaard worden, doordat de warmtegeleiding niet alleen door electronen veroorzaakt wordt, maar ook nog door het mechanisme dat bij isoleerende stoffen de warmtegeleiding bepaalt. Hierover zal verder gesproken worden in hoofdstuk V.

Merkwaardig is het gedrag van de w - T -kromme voor de 50 % legering bij het sprongpunt van indium (3.37°); terwijl bij het eigenlijke sprongpunt van de legering en ook bij dat van lood niets opvallends gebeurt, zien we bij het sprongpunt van indium een duidelijke afbuiging. Uit inhomogeniteiten van het meetstaafje is dit zonder meer niet te verklaren, omdat toch de w - T -kromme van het zuivere indium in het geheel niet een dergelijke opvallende discontinuïteit vertoonde. Verder geven bij heliumtemperaturen magneetvelden een toename van w ; omdat deze velden ver beneden het drempelveld van de legering liggen, zou volgens de regel van Lippmann dit veld niet in kunnen dringen en dus zeker geen verandering kunnen geven. Bij de legering van 8,6 atoomprocent lood is er beneden het sprongpunt van indium

TABEL XIV
Warmteweerstand van In Pb (8,6 atoom % Pb)

T	H	w_0	$L \cdot 10^9$	w_0 ber.
$^{\circ} K$	Gauss	Watt $^{-1}$ cm Graad	Ohm.Watt. Graad $^{-2}$	Watt $^{-1}$ cm Graad
174	0	2,58	23,3	
81	0	4,04	22,4	
70	0	4,63	21,9	
27	0	9,9		
22,7	0	11,7		
20,1	0	12,9	21	13
18,1	0	13,8	21,5	14
16,3	0	14,8	22	15
14,9	0	16,6	22	16
9,01	0	23,8		26
8,75	642	24,6		27
8,13	0	27,0		29
7,06	0	30,5		33
7,06	642	30,5		33
5,69	0	36,6	26,4	41
5,69	642	36,6	26,4	41
4,76	0	43,5	26,3	48
4,76	642	43,7	26,2	48
4,30	0	47,9		
4,30	642	47,9		
3,85	0	52,8		
3,85	642	52,4		
3,18	0	62,8		
3,18	214	63,6		
3,18	642	62,6		
2,87	214	71,5		
2,85	0	70,3		
2,85	642	67,6		
2,60	0	75,9		
2,59	214	76,6		
2,59	642	71,1		

TABEL XV

Warmteweerstand van In-Pb (50 atoom % Pb)

T	H	w_0	$L \cdot 10^9$	w_0 ber.
$^{\circ} K$	Gauss	Watt $^{-1}$ cm Graad	Ohm.Watt. Graad $^{-2}$	Watt $^{-1}$ cm Graad
278	0	4,95	25,9	
83	0	10,2		
69	0	12,3	26,2	
20,4	0	30,7	30,8	39
18,0	0	34,1	31,3	44
16,3	0	37,5	31,3	49
14,9	0	41,4	30,8	53
9,16	0	58,7	34,7	84
8,45	0	63,7	34,8	91
7,69	0	69,7	34,9	100
7,25	0	76,2	33,9	106
7,02	0	75,7	35,2	109
6,81	0	71,0	38,6	112
6,52	0	78,6		
5,87	0	85,2		
4,94	0	101		
4,36	0	106		
4,02	0	116		
3,56	721	133		
3,56	481	130		
3,56	240	130		
3,56	601	131		
3,56	0	127		
3,20	0	123		
2,87	0	120		
2,64	0	130		
2,53	721	148		
2,53	481	147		
2,52	240	141		
2,51	0	130		

een afname van w in magneetvelden boven een zekere waarde, dus een effect van dezelfde aard als bij zuiver indium; de verhouding $\frac{w_H}{w_0}$ is evenwel minder van 1 verschillend dan voor zuiver indium. Men zou zich dus kunnen voorstellen dat beneden het sprongpunt van indium voor een bepaald magneetveld bij afnemende concentratie van het indium $\frac{w_H}{w_0}$ langzaam toeneemt, en bij een bepaalde concentratie grootter dan 1 wordt.

TABEL XVI
Warmteweerstand van In-Pb (99 atoom % Pb)

T	w_0	$L \cdot 10^9$	w_0 ber.
$^{\circ}K$	Watt $^{-1}$ cm Graad	Ohm.Watt. Graad $^{-2}$	Watt $^{-1}$ cm Graad
81	3,8	28	3,8
20,4	6,06	25,4	6,87
17,9	6,25	26,8	7,37
16,1	6,33	28,4	7,84
14,8	6,73	28,3	8,27

§ 5. De warmtegeleiding van lood-thallium.

De laatste meting, die we nog noemen, is die van de legering Pb Tl₂. Ook dit is weer een vaste oplossing, maar lood en thallium vormen niet, zooals indium en lood, voor alle mengverhoudingen vaste oplossingen. De hier genomen concentratie is niet ver afgelegen van de concentratie van de verzadigde oplossing van lood in thallium; dit maakt het gevaar voor inhomogeniteiten grootter. Daartegenover heeft Pb Tl₂ in het smeltdiagram een maximaal smeltpunt, waar de smeltkromme en stolkromme elkaar raken; wanneer men van de vloeistof uitgaat, zal deze daardoor ineens vast kunnen worden, evenals bij een eutecticum, zonder dat eerst vaste stof van een andere concentratie uitkristalliseert; dit laatste is weer gunstig voor de homogeniteit. Om deze te bevorderen, is het staafje boven-

dien, evenals de indium-loodstaafjes langen tijd dicht onder het smeltpunt getemperd. Deze metingen werden nog in het oude toestel gedaan, waarin niet tevens de elektrische weerstand bepaald kon worden: in tabel XVII vindt men daarom alleen de relatieve warmteweerstanden. In fig. 22 zijn de in het heliumgebied gemeten punten aangegeven.

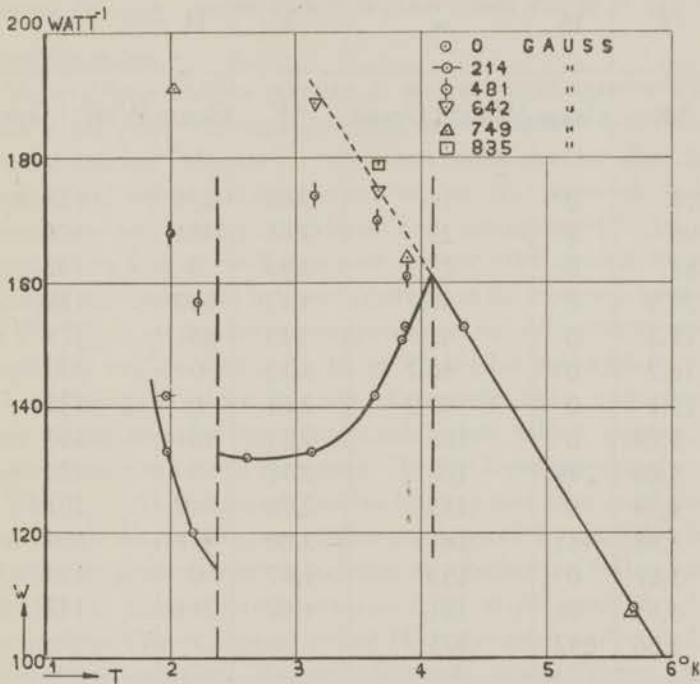


Fig. 22.

Tot in het heliumgebied neemt de warmteweerstand voortdurend toe. In de buurt van $4,09^{\circ}\text{K}$, dat volgens de metingen van de Haas en Voogd ¹⁾ het sprongpunt is van deze legering, is er een groote knik in de w - T -kromme zonder veld en neemt w zelfs af met dalende temperatuur; bij $2,37^{\circ}$, het sprongpunt van thallium, schijnt er opnieuw een onregelmatigheid te zijn. Beneden $4,09^{\circ}$ zien we bovendien dat de warmteweerstand in de longitudinale magneetvelden toeneemt. Beschouwt men de metingen in de buurt van $3,16^{\circ}$, dan blijkt w ongeveer een lineaire functie van H te zijn bij constante temperatuur. De

1) W. J. de Haas en J. Voogd, Comm. Leiden n^o 208 b, 1930.

hoogste velden bij $3,88^\circ$ en $3,66^\circ$ waren ongeveer gelegen bij de drempelvelden van Pb Tl_2 en deze punten liggen blijkbaar op het verlengde van de w - T -kromme boven $4,09^\circ$. We

TABEL XVII
Warmteweerstand van Pb Tl_2

T	H	w	T	H	w
$^\circ \text{K}$	Gauss	Watt^{-1} Graad	$^\circ \text{K}$	Gauss	Watt^{-1} Graad
276	0	16	3,66	835	179
95	0	22	3,65	481	170
82	0	25	3,63	0	142
20,9	0	38,7	3,17	642	189
18,2	0	42,7	3,15	481	174
16,2	0	46,7	3,12	0	133
15,1	0	49,2	2,61	0	132
5,69	0	108	2,21	481	157
5,69	749	107	2,17	0	120
4,34	0	153	2,02	749	191
3,88	481	161	2,00	481	168
3,87	0	153	1,97	0	133
3,84	0	151	1,97	214	142
3,66	642	175			

hebben dus beneden $4,09^\circ$ waarschijnlijk een lineaire toename van w met H , die ophoudt, wanneer H het drempelveld bereikt. Dit is alles kwalitatief in overeenstemming met het gedrag van de 50 % legering van indium en lood beneden het sprongpunt van indium, nl. een sterke knik in de w - T -kromme zonder veld en ongeveer lineaire toename van w met H . Wat daar gebeurde bij het sprongpunt van een van beide componenten, heeft hier plaats bij het sprongpunt van de legering zelf. Het gedrag is hier dus wel zeer zonderling. We kunnen dit alles niet daaraan toeschrijven, dat de samenstelling Pb Tl_2 juist beantwoordt aan een zeer eenvoudige verhouding van de atoomconcentraties; weliswaar is voor deze verhouding ook juist het smeltpunt maximaal, maar alle overige fysische

eigenschappen vertoonen bij deze samenstelling niets bijzonders.

§ 6. *Samenvatting van de resultaten.*

Overzien we de metingen van de legeringen, dan blijkt, dat w bij afnemende temperatuur sterk gaat toenemen, en dat deze toename in het algemeen kleiner is dan zij zou moeten zijn volgens de $\frac{\zeta}{LT}$ term, vooral wanneer men ver af is van de zuivere metalen.

Terwijl voor zuivere metalen de warmtegeleidingsverschijnselen in het geval van suprageleiding in hoofdzaken met elkaar overeenstemden, nl. dat er voor een veld grooter dan het drempelveld een warmteweerstand $w_n < w_s$ bestond, is bij legeringen het gedrag blijkbaar zeer uiteenlopend. In de eerste plaats kan de w - T -kromme zonder veld zoowel veranderingen vertoonen bij het sprongpunt van de legering (zooals bij Pb Ti_2), als bij het sprongpunt van een der componenten (legering van 50 atoom % In en Pb bij het sprongpunt van In). In magneetvelden kunnen al veranderingen voorkomen voor velden beneden het drempelveld; deze velden kunnen de warmteweerstand doen toenemen (In Pb legering van 50 % en Pb Ti_2). Al deze verschijnselen kunnen niet alleen verklaard worden uit eventuele groote inhomogeniteiten van de gebruikte staafjes; de genoemde veranderingen zijn toch vaak veel grooter dan bij de zuivere componenten. Alles wijst erop, dat het mechanisme van de suprageleiding bij legeringen anders is dan bij zuivere metalen. Volgens de oude voorstellingen kon volgens de regel van Lippmann een veld beneden het drempelveld niet indringen; de beschouwingen van Mevrouw de Haas ¹⁾ en van Becker, Heller en Sauter ²⁾ hebben aangetoond, dat dit wel kan in lichaampjes met lengteafmetingen kleiner dan ongeveer 10^{-6} cm.; bij een legering zouden deze een rol kunnen spelen, omdat wanneer de eene component A suprageleidend is, bij een statistische verdeling opeenhoopingen op bepaalde plaatsen van atomen van A kunnen ontstaan, die een ruimte met lengteafmetingen kleiner dan 10^{-6} cm. vormen. Hier kan het veld wel in doordringen en wordt dus eventueel een verandering van de warmtegeleiding mogelijk.

1) G. L. de Haas-Lorentz. Phys. 5, 384. 1925.

2) R. Becker, G. Heller en F. Sauter, Zs. f. Phys. 85, 772. 1933.

Dit zal dan verband houden met de hypothese van Silsbee, of nl. de maximale of drempelstroom, die men door een supra-geleider kan sturen aan zijn oppervlak een magneetveld geeft, dat even groot is als het drempelveld. In verband met de waarnemingen over het warmtegeleidingsvermogen verwachten we, dat deze hypothese van Silsbee, die juist bleek te zijn voor de zuivere metalen, anders wordt voor de legeringen.

HOOFDSTUK IV

DE WARMTEGELEIDING VOLGENS DE MODERNE ELECTRONENTHEORIEËN

§ 1. *Inleiding.*

Elke electronentheorie bepaalt, behalve het electriche geleidingsvermogen, ook de warmtegeleiding voor zoover deze zijn oorzaak vindt in electronenbeweging; bij metalen heeft men daarnaast warmtegeleiding door hetzelfde mechanisme (de elastische golven), dat bij electricch isoleerende stoffen als eenige oorzaak voor warmtegeleiding aanwezig is; men neemt dan meestal aan dat deze elastische warmtegeleiding klein is ten opzichte van de electronen-warmtegeleiding.

Volgens de nieuwe quantummechanische behandeling van de electronentheorie, overeenkomstig het model van Bloch ¹⁾, heeft men de temperatuurafhankelijkheid van de electriche en warmte weerstand kunnen afleiden in de beide grensgevallen van hoge en van lage temperaturen. Deze theorie werd voorafgegaan door de theorie van Sommerfeld ²⁾, waarin voor het eerst voor de vrije electronen in een metaal de Fermistatistiek aangenomen werd. De vooruitgang van de theorie van Bloch bestaat vooral daarin, dat niet meer zooals bij Sommerfeld een vrije weglengte ingevoerd is, waarvan weinig bekend is; deze vrije weglengte werd in de oudere theorieën bepaald door de botsingen van de electronen tegen de atomen, waarbij deze botsingen volkomen elastisch en de metaalatomen als rustend gedacht werden. Hiertegenover gaat Bloch uit van electronengolven, die in hun voortgaan gestoord worden door de warmtebeweging van de metaalionen; bestond deze warmtebeweging niet, dan zouden de metaalionen op ieder tijdstip een zuiver periodiek rooster vormen en volgens Bloch zouden de electronengolven dan geen weerstand ondervinden. In werkelijkheid worden de electronengolven steeds gestoord door de warmtebeweging van de ionen, waarbij in het algemeen energie uitgewisseld wordt tusschen de electronen en de ionen; inplaats

1) T. Bloch, *Zs. f. Phys.* 52, 555, 1928 en 59, 208, 1930.

2) A. Sommerfeld, *Zs. f. Phys.* 47, 1, 1928.

van vooraf een vrije weglengte in te voeren, wordt deze nu door het gestelde probleem bepaald.

Oorspronkelijk heeft Bloch nu met zijn theorie afgeleid, dat de elektrische weerstand voor hoge temperaturen evenredig met T en voor lage temperaturen evenredig met T^5 is en ging daarbij uit van een volkomen zuiver kubisch eenkristal. Peierls ³⁾ berekende later ook de warmteweerstand en vond dat deze voor hoge temperaturen constant en voor lage temperaturen evenredig met T^2 wordt; deze beide wetten zijn in overeenstemming met de experimenteele formule van Grüneisen (zie § 1, hoofdstuk III), wat betreft de uitdrukking voor $[w]$. Verder gaf Peierls aan, dat de theorie van Bloch alleen juist kan zijn, wanneer de elastische golven, die zich in het ionenrooster kunnen voortplanten, elkaar voldoende sterk beïnvloeden; hiermee wordt bedoeld, dat, wanneer op een bepaald moment de verdeling van de elastische golven tengevolge van storingen door de electronengolven niet meer de verdeling is, behoorend bij temperatuurevenwicht, deze laatste zich steeds weer zeer snel zal instellen. Tenslotte is door Nordheim ¹⁾ ook nog behandeld de invloed van deformaties van het ionenrooster en van chemische verontreinigingen; hij vindt, dat hierdoor de elektrische weerstand toeneemt met een temperatuurafhankelijk bedrag ζ (de regel van Matthiessen); bovendien leidt Nordheim nog af de geldigheid van de wet van Wiedemann Franz voor hoge temperaturen

$$\frac{\rho}{wT} = L = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2}$$

De constante heeft hier dezelfde waarde als in de theorie van Sommerfeld, maar was in vroegere theorieën een beetje anders.

b.v. bij Lorentz $3 \frac{k^2}{e^2}$. De genoemde resultaten vindt men bijeen in hoofdstuk VIII van Brillouin's *Quantenstatistik*.

§ 2. *Opstelling van de integraalvergelijkingen.*

We zullen nagaan welke vergelijkingen de toestand van de electronengolven bepalen, wanneer we rekening houden met de mogelijkheid dat de elastische golven niet steeds weer direct terugkeeren naar de bij temperatuursevenwicht behorende

1) R. Peierls, *Ann. d. Phys.* 4, 121, 1930.

verdeling. De vergelijkingen hiervoor zijn ook opgesteld door Sommerfeld en Bethe ¹⁾, maar we willen hier ook nog invoeren de termen, afkomstig van deformaties en chemische verontreinigingen, zooals die door Nordheim zijn aangegeven. Voor de notaties willen we ons houden aan hoofdstuk VIII van Brillouin's Quantenstatistik.

De verdeling van de electronengolven over cellen van de grootte h^3 van de phasenruimte wordt gegeven door

$$F = F_0 + a_1 X = F_0 \left\{ 1 + \frac{2 \pi a_1}{kT} \frac{c(\varepsilon)}{(e^{-\varepsilon} + 1)} \right\} \quad (1)$$

Hierin is

$$F_0 = \frac{1}{(e^{\varepsilon} + 1)}$$

de verdeling volgens de Fermistatistiek bij temperatuurs-evenwicht (wanneer we afzien van een factor 2 voor de electronenspin) en zijn gebruikt de afkortingen

$$\varepsilon = \frac{E_1 - E'}{kT},$$

$$E' = E_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{k^2 T}{E_0} \right) \quad (2)$$

$E_1 = 1/2 m v^2$ is de kinetische energie van een electron, $E_0 = 1/2 m v_0^2$ de maximale kinetische energie bij het absolute nulpunt; het belangrijkste zijn steeds de electronen waarvoor ε ongeveer 0 is, d.w.z. bij een ontaard electronengas de snelste electronen, verder is $a_1 X$ de verandering, die de verdeelingsfunctie ondergaat door een electrisch veld F of een temperatuurgradient in de x -richting, en

$$a_1 = \frac{f_1}{Gd}$$

het golfgetal in de x -richting van de electronengolf; dit laatste is zoodanig, dat f_1 een heel getal is, terwijl Gd de lengte is van het kubische eenkristal.

Hiernaast heeft men de verdeling van de elastische golven van het ionenrooster; deze legt men vast door het aantal trillingsquanten N per volumeenheid van één bepaalde elastische golf, waarvan het golfgetal in de x -richting

¹⁾ Handbuch der Physik, XXIV/2, 537 en 545.

$$a = \frac{f}{Gd}$$

bedraagt (ook f is weer een heel getal).

$$N = N_0 + a \psi = N_0 \left\{ 1 + \frac{2\pi a}{kT} \frac{b(\xi)}{(1 - e^{-\xi})} \right\} \quad (3)$$

Hier is weer $N_0 = \frac{1}{(e^{\xi} - 1)}$ de verdeling zonder uitwendige invloeden bij temperatuursevenwicht, en

$$\xi = \frac{h\nu}{kT}$$

De voortplantingssnelheid W van de elastische golven hangt met ν samen volgens de gewone betrekking

$$w = \nu \lambda = \frac{\nu}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}}$$

De verdeelingen van electronengolven en elastische golven worden nu gewijzigd door de volgende oorzaken:

- 1°. energie-uitwisselingen tusschen beide soorten van golven onderling; deze zijn gekomen inplaats van de botsingen van de electronen tegen de in rust gedachte metaalatomen uit de klassieke theorieën; zij ontstaan hier doordat door de warmtebeweging van de metaalionen deze niet meer een zuiver periodiek rooster vormen en dan een weerstand opleveren voor de electronengolven. Met de notaties van Brillouin worden de veranderingen van de verdeelingen door deze oorzaak gegeven door:

$$kTP \frac{dF_b}{dt} =$$

$$- \frac{a_1}{|a_1|} \int_0^{\frac{\theta}{T}} d\xi \cdot \xi^2 \cdot \frac{c(\xi) - (1 + A\xi - B\xi^2)c(\xi + \xi) + (A\xi - B\xi^2)b(\xi)}{(e^{\xi} - 1)(e^{\xi} + 1)(e^{-\xi} - \xi + 1)}$$

$$- \frac{a_1}{|a_1|} \int_0^{\frac{\theta}{T}} d\xi \cdot \xi^2 \cdot \frac{c(\xi) - (1 - A\xi - B\xi^2)c(\xi - \xi) - (A\xi + B\xi^2)b(\xi)}{(e^{\xi} - 1)(e^{-\xi} + 1)(e^{\xi} - \xi + 1)}$$

$$\begin{aligned}
 Q \frac{dNb}{dt} = & \frac{a}{e^{\xi}-1} \int_{\frac{E'}{kT}}^{\infty} d\xi \frac{\left(-\frac{mW^2}{\xi} + \frac{kT}{2}\right)c(\xi) + \left(\frac{mW^2}{\xi} + \frac{kT}{2}\right)c(\xi+\xi) - kTb(\xi)}{(e^{\xi}+1)(e^{-\xi}-\xi+1)} + \\
 & + \frac{a}{e^{\xi}-1} \int_{\frac{E'}{kT}}^{\infty} d\xi \frac{\left(\frac{mW^2}{\xi} + \frac{kT}{2}\right)c(\xi) + \left(-\frac{mW^2}{\xi} + \frac{kT}{2}\right)c(\xi-\xi) - kTb(\xi)}{(e^{-\xi}+1)(e^{\xi}-\xi+1)}. \quad (4)
 \end{aligned}$$

Hier zijn gebruikt de afkortingen:

$$P = \frac{h M m W^4}{V C^2 k^3 T^3}, \quad Q = \frac{k T M W}{V C^2}$$

$$A(\xi) = \frac{kT}{2E_1}, \quad B(\xi) = \frac{k^2 T^2}{4mW^2 E_1}$$

M is de totale massa, C een constante die afhangt van de vorm van de ψ functie; zij wordt bepaald door het potentiaalveld van één enkel metaalion en door de meer of minder sterke binding van de geleidingselectronen aan de metaalionen.

- 2°. Storingen van de electronengolven door deformaties in het rooster en door chemische verontreinigingen. De deformaties van het rooster uiten zich in permanente afwijkingen van de periodiciteit van het rooster, in tegenstelling met de afwijkingen door de warmtebeweging, die ieder oogenblik veranderen. De chemische verontreinigingen storen op dezelfde wijze als de deformaties. De verandering van de verdeelingsfunctie is volgens Nordheim door deze storingen

$$\frac{dF_1}{dt} = k_x M \frac{\partial f_0}{\partial E} (A_{II} + A_{III})$$

Hier is $A_{II} + A_{III}$ een grootheid, bepaald door de grootte van de deformaties en door plaats en aantal van de chemisch andere atomen; zij hangt nog eenigszins van E_1 af, maar we zullen verder deze afhankelijkheid verwaarloozen. Met de notaties van Brillouin vindt men na omrekening voor deze term

$$\frac{dF_I}{dt} = -\frac{2\pi a_1}{kT} (A_{II} + A_{III}) \frac{c(\varepsilon)}{(e^\varepsilon + 1)(e^{-\varepsilon} + 1)} \quad (5).$$

- 3°. storing van de electronengolven door een electrisch veld of een temperatuurgradient. Deze oorzaken versnellen of vertragen de electronengolven en doen de verdeelingsfunctie veranderen met een bedrag

$$\frac{dF_e}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial v_{1x}} \frac{eF}{m} - v_{1x} \frac{\partial F}{\partial x}$$

Hier is $v_{1x} = \frac{|a_1|}{a} v$ de x component van de voortplantings-snelheid $v = \frac{h}{m} |a|$ van de golf. Voor F neemt men in alle theorieën in deze storingsterm de ongestoorde verdeling F_0 ; eenige rekening geeft dan

$$\frac{dF_e}{dt} = \frac{ha_1}{m} \left(\frac{eF}{kT} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right) \frac{1}{(e^\varepsilon + 1)(e^{-\varepsilon} + 1)} \quad (6)$$

- 4°. storing van de elastische golven door hun onderlinge wisselwerking. Deze wisselwerking tracht altijd weer temperatuurevenwicht tot stand te brengen, d.w.z. wanneer N verschilt van N_0 , tracht zij steeds $N - N_0$ te verkleinen.

Wanneer men deze wisselwerking exact wil behandelen volgens een bepaald aangenomen kristalmodel, komt men tot ingewikkelde berekeningen zooals bij de bepaling van de warmtegeleiding volgens Peierls ¹⁾. Voor een kwalitatief overzicht is het steeds het eenvoudigst een vrije weglengte l in te voeren, zooals b.v. gedaan is door Brillouin en door Sommerfeld en Behte. De oorspronkelijke theorie van Debye voor de warmtegeleiding van kristallen ging ook van een vrije weglengte l uit en vond dan voor de warmtegeleidingscoëfficiënt $\lambda = 1CW$, waarin C de soortelijke warmte voorstelt.

De vrije weglengte voor een golf wordt steeds geïnterpreteerd als de afstand waarvoor de intensiteit I van die golf door reflecties of andere oorzaken in de verhouding e^{-1} afneemt:

men heeft dan de vergelijking $dI = -\frac{I}{l} dr$. Drukken we de intensiteit uit door het aantal quanten N per cm^3 , dan geldt evenzoo $dN = -\frac{N}{l} dr$ en dus $\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{l} w$.

¹⁾ R. Peierls, Ann. d. Phys., 3, 1055, 1929.

Door deze absorpties verandert de waarde van N op iedere plaats met een bepaald bedrag $\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_a$, want de energie van een golf denkt men zich homogeen verdeeld over alle volume-elementen. Alleen in de x -richting is er een temperatuurgradient of electricisch veld gedacht, zoodat we, wanneer we met een elastische golf meebewegen, een verandering waarnemen ter grootte van

$$-\frac{N}{l} W = \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_a + \frac{\partial N}{\partial x} W \cos \varphi.$$

Hier is $W \cos \varphi$ de voortplantingssnelheid van de golf in de x -richting. De energie, die ieder volume-element uitzendt en gebruikt wordt voor de eene bewuste elastische golf, noemen we $\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_e$. De totale verandering van N wordt dan

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \frac{dN_b}{dt} + \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_a + \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_e = \\ &= \frac{dN_b}{dt} + \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_e - \frac{W}{l} N - \frac{\partial N}{\partial x} W \cos \varphi. \end{aligned}$$

De uitgezonden energie hangt alleen van de temperatuur af; wanneer er geen electronengolven zijn en er geen temperatuurverval bestaat, is er steeds temperatuurevenwicht en dus gelijktijdig

$$\frac{dN}{dt} = 0 \text{ en } N = N_0.$$

Dit beteekent

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_e = \frac{W}{l} N_0$$

In alle andere gevallen wordt dan

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_b}{dt} - \frac{W}{l} (N - N_0) - \frac{\partial N}{\partial x} W \cos \varphi.$$

Verdere herleiding met behulp van verg. (3) en van de betrekking

$$\cos \varphi = \frac{a}{|a|} = a \lambda = \frac{aW}{v} = \frac{ahW}{kT\xi}.$$

voert tot het eindresultaat:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_b}{dt} - \frac{2\pi_1}{kT} \frac{W}{l} \frac{e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} b(\xi) - \frac{ahW^2}{kT^2 (e^\xi - 1)^2} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

De beide voorwaarden voor een stationnaire toestand zijn nu

$$\frac{dF}{dt} = 0 \text{ en } \frac{dN}{dt} = 0, \text{ of}$$

$$\frac{dF_b}{dt} + \frac{dF_l}{dt} + \frac{dF_e}{dt} = 0 \quad (7a)$$

$$b(\xi) = -\frac{hWl}{2\pi T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{kT}{2\pi} \frac{1}{aW} \frac{(e^{\xi}-1)^2}{e^{\xi}} \frac{dN_b}{dt} \quad (7b)$$

De z.g. Umklapprozesse van Peierls hebben we niet in rekening gebracht.

We merken nog op, dat voor de electronengolven de verandering door onregelmatigheden in het rooster expliciet in deze vergelijkingen voorkomt; bij de elastische golven is hiervoor geen afzonderlijke term, maar moet men zich denken dat de waarde van 1 sterk door de deformaties van het rooster zal afnemen.

Wanneer men de oplossingen van deze vergelijkingen kent, kan men de elektrische stroom J_x en warmtestroom C_x berekenen; de door Brillouin hiervoor gebruikte formules zijn:

$$J_x = \frac{16\pi^2 e}{3h^4} (2mE')^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{c(\xi) \left(1 + \xi \frac{kT}{E'}\right)^{3/2}}{(e^{\xi}+1)(e^{-\xi}+1)} d\xi \quad (8a)$$

$$C_x = \frac{8\pi^2}{3mh^4} (2mE')^{5/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{c(\xi) \left(1 + \xi \frac{kT}{E'}\right)^{5/2}}{(e^{\xi}+1)(e^{-\xi}+1)} d\xi \quad (8b)$$

Voor de warmtegeleiding is nog hieraan toe te voegen het warmtetransport C_{x_g} door de elastische golven, zoodat het totale warmtetransport wordt

$$C_x = C_{x_e} + C_{x_g}$$

We hebben

$$C_{x_g} = \sum N h \nu W \cos \varphi.$$

Het elastische spectrum is bijna continu, waardoor de som vervangen kan worden door een integraal met als veranderlijke

ξ . Omdat $a = \frac{f}{Gd}$ enz, en f een heel getal is, moet men,

wanneer men de som door een integraal wil vervangen, de vorm achter het somteken vermenigvuldigen met

$$G^3 d^3 a da db dc = 4 \pi V |a|^2 d|a| = 4 \pi \left(\frac{kT}{hW} \right)^3 \xi^2 d\xi.$$

Verdere herleiding geeft dan

$$C_{x_g} = \frac{8 \pi^2}{3} \frac{(kT^4)}{h^4 W^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{\xi^4 b(\xi)}{(e^\xi - 1)(1 - e^{-\xi})} d\xi. \quad (8c)$$

§ 3. *Bepaling van een bijzondere oplossing van (7).*

De beide vergelijkingen (7) voor de onbekende functies $c(\varepsilon)$ en $b(\xi)$ zijn in het algemeen niet op te lossen door de ingewikkelde wijze, waarop zij gekoppeld in beide vergelijkingen voorkomen. In de door Bloch en Nordheim behandelde gevallen werd steeds $b(\xi) = 0$ genomen, wat overeenkomt met $l = 0$; door Peierls is ook $b(\xi)$ in de vergelijkingen opgenomen. Er is nu een limietgeval, waarin beide functies geheel gescheiden in (7) voorkomen, nl. wanneer de termen, afkomstig van deformaties en verontreinigingen van het rooster, de hoofdrol spelen. Dit is in werkelijkheid ongeveer het geval voor legeringen bij lage temperaturen; men vindt dan toch een vrijwel temperatuuronafhankelijke elektrische weerstand, de restweerstand ζ , die heel groot is ten opzichte van de weerstand $[\rho]$ voor zuivere metalen. Wanneer we alleen deze termen, dat zijn de termen met $A_{II} + A_{III}$, behoeven te beschouwen, worden de vergelijkingen voor de stationnaire toestand:

$$\frac{dF_1}{dt} = 0 \quad \text{en} \quad \frac{dN_e}{dt} = 0$$

De oplossing hiervan is

$$c(\varepsilon) = \frac{h}{2 \pi m (A_{II} + A_{III})} \left(eF + kT \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right),$$

$$b(\xi) = - \frac{hWl}{2 \pi T} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Bij het substitueeren van deze functies in (8a) en (8b) maken we gebruik van de beide eerste termen van de Sommerfeldsche integraal

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{F(\varepsilon) d\varepsilon}{(e^\varepsilon + 1)(e^{-\varepsilon} + 1)} = F(0) + \frac{\pi^2}{6} F''(0) + \dots \quad (9).$$

We verwaarloozen termen van de orde van $\frac{k^2 T^2}{E_0^2}$ en zetten nog

$$kT \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = - \frac{\partial E_0}{\partial x} - k \varepsilon \frac{\partial T}{\partial x} = \left(\frac{\pi^2}{6} \frac{k^2 T}{E_0} - k \varepsilon \right) \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Het resultaat van de substitutie wordt:

$$J_x = \frac{F - \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e E_0} \frac{\partial T}{\partial x}}{\zeta},$$

$$C_{x_e} = \frac{E_0}{e} \left(J_x - \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e E_0 \zeta} \frac{\partial T}{\partial x} \right),$$

waarbij ingevoerd is de afkorting

$$\zeta = \frac{3 h^3 m (A_{II} + A_{III})}{8 \pi^2 e (2 m E')^{3/2}}.$$

Voor het geval, dat $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$, is $J_x = \frac{E}{\zeta}$, d.w.z. de voor

ζ gevonden uitdrukking stelt de restweerstand van de regel

van Matthiessen voor. Wanneer $J_x = 0$ is, is $C_{x_e} = - \frac{\frac{\partial T}{\partial x}}{w_e}$,

d.w.z. de electronen-warmteweerstand bedraagt

$$w_e = \frac{3 e^2 \zeta}{\pi^2 k^2 T} = \frac{\zeta}{LT}.$$

Voor de electronenwarmtegeleiding vindt men dus de wet van Wiedemann Franz met de constante

$$L = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2}.$$

Dat men hier deze wet uit de klassieke theorie terugvindt, komt doordat men in beide gevallen slechts volkomen elastische wisselwerkingen heeft. Bij de afleiding van de term $\frac{dF_1}{dt}$ door

Nordheim blijkt, dat de permanente storingen van het rooster de electronengolven wel doen afbuigen, maar niet hun energie veranderen, evenals in de klassieke theorie de electronen door de metaalionen, die in rust zijn, alleen teruggekaatst worden. Dat in beide gevallen de energie van de electronen constant blijft, maakt dat de wet van Wiedemann Franz geldt.

De totale warmtestroom is nu

$$C_{x_g} + C_{x_e} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}.$$

In (8c) nemen we $l(\xi)$ onafhankelijk van ξ ; dan wordt

$$\lambda = \frac{LT}{\zeta} + \frac{4\pi k^4 T^3 l}{3h^3 W^2} J_4 \quad (10)$$

met de afkorting $J_n = \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{\xi^n e^{-\xi}}{(e^{\xi}-1)(1-e^{-\xi})} d\xi$.

Doordat de electronengolven en elastische golven elkaar niet beïnvloeden, bestaat de warmtegeleiding uit de parallel geschakelde elastische geleiding en electronengeleiding.

§ 4. *Benaderende oplossingen van de vergelijkingen (7).*

We willen nagaan wat of men kan vinden omtrent de meest algemeene oplossingen van de vergelijkingen (7). In (7b) komt geen integratie naar ξ voor en daardoor kunnen we deze vergelijking naar $b(\xi)$ oplossen. Nu is steeds $\frac{kT}{E}$ klein,

namelijk van de grootteorde $\frac{T}{10^4}$, daarom in de integralen de onderste grens negatief met een groote absolute waarde; bovendien neemt de integrand sterk af voor groote absolute waarden van ε , wanneer $c(\varepsilon)$ niet sterk met ε verandert; we vervangen daarom de onderste grenzen door $-\infty$; vervangen we bovendien in de tweede integraal ε door de nieuwe veranderlijke $-\varepsilon$, dan kunnen we deze integraal bij de eerste voegen. Daarna maken we gebruik van de door Brillouin aangegeven eerste benadering van de integraal

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{F(\varepsilon, \xi)}{(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon\pm\xi}+1)} d\varepsilon = \frac{1}{(e^{\pm\xi}-1)} \left[\int_0^{\pm\xi} F(\varepsilon, \xi) d\varepsilon \pm \frac{\pi^2}{6} \{F'(\varepsilon, \xi) - F'(0, \xi)\} \right]$$

Van deze integraal is vergelijking (9) het bijzondere ¹¹ geval voor $\xi = 0$. Met de afkortingen

$$\frac{C^2 V l k T}{\pi M W^2} = \frac{1}{\xi_0} \quad (12),$$

$$\varphi(\xi) = \frac{1}{2kT\xi_0} \int_0^{\xi} d\varepsilon \cdot \left[\left(-\frac{mW^2}{\xi} + \frac{1}{2}kT \right) \{c(\varepsilon) + c(-\varepsilon - \xi)\} + \right. \\ \left. + \left(\frac{mW^2}{\xi} + \frac{1}{2}kT \right) \{c(-\varepsilon) + c(\varepsilon + \xi)\} \right] \quad (13)$$

wordt dan

$$b\xi = \frac{-\frac{hW}{2\pi T} \frac{\partial T}{\partial x} - \varphi(\xi)}{1 + \frac{\xi}{\xi_0}} \quad (14).$$

Door Brillouin is nagegaan, wat de verhouding $\frac{K'}{K}$ zou moeten zijn, wanneer op een gegeven oogenblik zou gelden $c(\varepsilon) = K$ en $b(\xi) = K'$, waarin K en K' constanten voorstellen. Hoe kleiner $\frac{K'}{K}$, des te meer wordt voldaan aan de hypothesen van de theorie van Bloch. Aan de uitdrukking (13) kan men zien, dat een dergelijke oplossing in het algemeen geen stationnaire oplossing kan zijn.

Nu is $b(\xi)$ geheel en al uitgedrukt in $c(\varepsilon)$ en (7a) is daardoor een vergelijking geworden die verder nog $c(\varepsilon)$ bepaalt. In plaats van $c(\varepsilon)$ in eerste benadering gelijk te stellen aan een constante K , zetten we $c(\varepsilon) = K + c_2(\varepsilon)$, en definiëren hierbij de constante K door de betrekking

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(\frac{dF_b}{dt} + \frac{dF_I}{dt} + \frac{dF_e}{dt} \right) = 0, \text{ waarin } c(\varepsilon) = K \text{ gesteld wordt.}$$

Volledig opgeschreven wordt deze definitievergelijking voor K :

$$P \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{e^\varepsilon}{(e^\varepsilon + 1)^2} \left(eF + kT \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right) v = \\ \frac{2\pi m}{h} (A_{II} + A_{III}) PK \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{e^\varepsilon v}{(e^\varepsilon + 1)^2} - \\ - \int_0^{\frac{\theta}{T}} d\xi \frac{\xi^2}{(e^\xi - 1)} \left\{ K - b(\xi) \right\} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left\{ \frac{A\xi - B\xi^2}{(e^\varepsilon + e^{-\xi})(e^{-\varepsilon} + 1)} - \frac{A\xi + B\xi^2}{(e^{-\varepsilon} + e^{-\xi})(e^\varepsilon + 1)} \right\} \quad (15)$$

De vergelijking $\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(\frac{dF_b}{dt} + \frac{dF_l}{dt} + \frac{dF_e}{dt} \right) = 0$ is wegens (7a) ook juist voor $c(\varepsilon) = K + c_2(\varepsilon)$. Wanneer men dit substitueert, vallen wegens (15) de termen met K weg en blijft over:

$$\frac{2\pi m}{h} K(A_{II} + A_{III}) \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{e^\varepsilon v c_2(\varepsilon)}{(e^\varepsilon + 1)^2} =$$

$$= \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{\xi^2 d\xi}{e^\xi - 1} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left\{ \frac{(A\xi - B\xi^2) c_2(\varepsilon + \xi)}{(e^\varepsilon + e^{-\xi})(e^{-\varepsilon} + 1)} - \frac{(A\xi + B\xi^2) c_2(\varepsilon - \xi)}{(e^{-\varepsilon} + e^{-\xi})(e^\varepsilon + 1)} \right\}. \quad (16)$$

Bij het vormen van deze vergelijking leverde de integratie over de termen van $\frac{dF_b}{dt}$, waarbij in de teller ξ niet expliciet voorkomt niets op. Brillouin wees er op, dat dit geldt onafhankelijk van $c(\varepsilon)$; het linker lid is namelijk de verandering van het aantal electronen met een zekere snelheidscomponent v_x door die botsingen, waarbij $1 \pm A\xi - B\xi^2 = 1$ is, maar dit zijn juist de botsingen, waarbij v_x niet verandert.

De verg. (16) kan eventueele constanten van $c_2(\varepsilon)$ vastleggen; de eigenlijke vergelijking, die $c_2(\varepsilon)$ bepaalt, is volgens (7a):

$$G \left\{ c_2(\varepsilon) \right\} = P v \left[eF + kT \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - \frac{2\pi m}{h} (A_{II} + A_{III}) \left\{ K + c_2(\varepsilon) \right\} \right] +$$

$$+ \int_0^{\frac{\theta}{T}} d\xi \frac{\xi^2}{e^\xi - 1} \left[\frac{(e^\varepsilon + 1)}{(e^\varepsilon + e^{-\xi})} (A\xi - B\xi^2) \left\{ K - b(\xi) + c_2(\varepsilon + \xi) \right\} - \right.$$

$$\left. - \frac{(e^{-\varepsilon} + 1)}{(e^{-\varepsilon} + e^{-\xi})} (A\xi + B\xi^2) \left\{ K - b(\xi) + c_2(\varepsilon - \xi) \right\} \right] \quad (17).$$

Hier is nog ingevoerd de afkorting

$$G \left\{ f(\varepsilon) \right\} = \int_0^{\frac{\theta}{T}} d\xi \frac{\xi^2}{e^\xi - 1} \left[\frac{e^\varepsilon + 2}{e^\varepsilon + e^{-\xi}} \left\{ f(\varepsilon) - f(\varepsilon + \xi) \right\} + \right.$$

$$\left. \frac{e^{-\varepsilon} + 1}{e^{-\varepsilon} + e^{-\xi}} \left\{ f(\varepsilon) - f(\varepsilon - \xi) \right\} \right]$$

Voor het bepalen van de elektrische geleiding zal men meestal kunnen volstaan met de eerste benadering K voor $c(\varepsilon)$; voor de warmtegeleiding moet men steeds $c_2(\varepsilon)$ kennen; zou men toch de eerste benadering K nemen, dan wordt $K = 0$ wegens de nevenvoorwaarde, dat er geen elektrische stroom mag zijn, en zou er dus nog geen warmtegeleiding bestaan.

We willen K nog verder bepalen en voeren daarom in de afkorting $q_2(\xi)$, die men verkrijgt, wanneer men in 't rechter lid van (13) $c(\varepsilon)$ vervangt door $c_2(\varepsilon)$. De substitutie $c(\varepsilon) = K + c_2(\varepsilon)$ in (14) geeft dan

$$b(\xi) = \frac{-\frac{hWl}{2\pi T} \frac{\partial T}{\partial x} + K \frac{\xi}{\xi_0} - q_2(\xi)}{1 + \frac{\xi}{\xi_0}} \quad (18)$$

In (14) vervangen we nu in de eene integraal van het rechter lid weer ε door $-\varepsilon$; we kunnen aldan op het heele rechter lid formule (11) toepassen. Daarbij maken we dan gebruik van de reeksontwikkelingen

$$A(\varepsilon) = \frac{kT}{2E_0} \left(1 - \frac{kT}{E_0} \dots\right),$$

$$B(\varepsilon) = 2^{-1/3} \gamma^{2/3} \frac{T^2}{\Theta^2} \left(1 - \frac{kT}{E_0} \varepsilon \dots\right)$$

$$v = v' \sqrt{1 + \varepsilon \frac{kT}{E'}} = v' \left(1 + \frac{1}{2} \frac{kT}{E_0} \varepsilon \dots\right)$$

verwaarloozen $\frac{k^2 T^2}{E_0^2}$ ten opzichte van 1 en ook ten opzichte van $\frac{T^2}{\Theta^2}$ en voeren (18) in. Het linker lid van (15) herleiden we op dezelfde wijze, maar hebben dan bovendien nog noodig de betrekking

$$kT \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = -\frac{\partial E'}{\partial x} - k\varepsilon \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\pi^2}{6} \frac{k^2 T}{E_0} \frac{\partial T}{\partial x} - k\varepsilon \frac{\partial T}{\partial x}.$$

We kunnen dan tenslotte K oplossen en vinden:

$$K = \frac{P v' e F - 2^{2/3} \gamma^{-2/3} \frac{T^2}{\Theta^2} \int_0^{\Theta} \frac{\xi^5 e^\xi \left\{ \frac{h W l}{2\pi T} \frac{\partial T}{\partial x} + q_2(\xi) \right\}}{(e^\xi - 1)^2 \left(1 + \frac{\xi}{\xi_0}\right)} d\xi}{\frac{2\pi m}{h} (A_{II} + A_{III}) P v' + 2^{2/3} \gamma^{-2/3} \frac{T^2}{\Theta^2} \int_0^{\Theta} \frac{\xi^5 e^\xi d\xi}{(e^\xi - 1)^2 \left(1 + \frac{\xi}{\xi_0}\right)}} \quad (19).$$

§ 5. De theorie van Bloch als grensgeval.

De hypothese van de theorie van Bloch kan geformuleerd worden als $l = 0$; dan is volgens (12) $\xi_0 = \infty$, $q_2(\xi) = 0$ en volgens (18) $b(\xi) = 0$; dit wil zeggen, dat wanneer de electronengolven een afwijking van het temperatuurevenwicht van de elastische golven mochten veroorzaken, deze afwijking onmiddellijk weer verdwijnt.

De vergelijking (19) wordt onder deze omstandigheden:

$$K = \frac{P v' e F}{\frac{2\pi m}{h} (A_{II} + A_{III}) P v' + 2^{2/3} \gamma^{-2/3} J_5 \frac{T^2}{\Theta^2}}$$

Wanneer $A_{II} + A_{III} = 0$, dus voor een metaal zonder restweerstand, geeft deze term voor heel lage temperaturen, waarbij J_5 nadert tot een eindig getal 124,4, een elektrische stroom evenredig met T^{-3} . Volgens (16) kan $c_2(\varepsilon)$ dan nog een stroom evenredig T^{-3} geven; wanneer de temperatuur voldoende laag is, zal de term met K overwegen. In (8a)

kunnen we dan stellen $J_x = \frac{F}{\rho}$ en substitueeren als eerste benadering $c(\varepsilon) = K$. Men vindt dan voor de elektrische weerstand

$$\rho = \frac{3h^3 V C^2 J_5}{4\pi^2 e^2 \gamma^2 k M \Theta^6} T^5 + \frac{3mh^3 (A_{II} + A_{III})}{8\pi e^2 (2mE_0)^{3/2}} = [\rho] + \zeta.$$

De eerste term is hier de weerstand voor een zuiver metaal; deze formule werd door Grüneisen afgeleid, als weergevend de elektrische weerstand bij alle temperaturen. De tweede term is de temperatuuronafhankelijke weerstand ζ , die door deformaties en chemische verontreinigingen veroorzaakt werd; in § 3 werd ook al dezelfde formule voor ζ gevonden. We vinden

hier dus de bekende additiviteit volgens de regel van Matthiessen.

§ 6. *De warmtegeleiding volgens de benadering van Bloch.*

Voor de bepaling van de warmteweerstand moet men $c_2(\varepsilon)$ kennen. Bij lage temperaturen is dan een benaderende oplossing van (16) te vinden; in het rechter lid is $b(\xi) = 0$. K hoogstens van de orde van $c_2(\varepsilon)$, omdat de elektrische stroom O moet zijn; dus is $K + c_2(\varepsilon \pm \xi) - b(\xi)$ van de orde van $c_2(\varepsilon)$. Voor lage temperaturen kan dan volgens Brillouin $1 \pm A\xi - B\xi^2 = 1$ genomen worden en dit beteekent, dat we de laatste term in het rechter lid van (17) kunnen verwaarloozen ten opzichte van het linker lid. Nemen we verder $\frac{\Theta}{T} = \infty$, dan gaat (17) over in

$$G \left\{ c(\varepsilon) \right\} = P v_1 \left[eF + kT \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - \frac{2\pi m}{h} (A_{II} + A_{III}) \left\{ K + c_2(\varepsilon) \right\} \right] \quad (20).$$

We behandelen eerst het geval, dat er geen restweerstand is, dus $\zeta = 0$, of $A_{II} + A_{III} = 0$. We ontwikkelen dan het rechter lid van (20) naar ε , en laten overal de termen met $\frac{kT}{E}$ en $\frac{k^2 T^2}{E^2}$ weg, wanneer daarnaast voorkomen termen zonder deze factoren; het rechter lid wordt dan

$$P v' \left\{ \left(eF + \frac{\pi^2 k^2 T}{6 E_0} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \left(-k \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{kT}{E_0} eF \right) \varepsilon \right\}.$$

In het rechter lid heeft men nu de som van een even en een oneven functie van ε ; is $c_2(\varepsilon)$ een even, resp. oneven functie, dan is het linker lid van (20) ook een even, resp. oneven functie van ε . Wanneer we een even functie $g(\varepsilon)$ en een oneven functie $u(\varepsilon)$ definiëren door de vergelijkingen

$$G \left\{ g(\varepsilon) \right\} = 1 \text{ en } G \left\{ u(\varepsilon) \right\} = \varepsilon \quad (21).$$

dan kan de oplossing van (20) gebracht worden in de vorm

$$c_2(\varepsilon) = c_2(0) + P v' \left\{ \left(eF + \frac{\pi^2 k^2 T}{6 E_0} \frac{\partial T}{\partial x} \right) g(\varepsilon) + \left(-k \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{kT}{E_0} eF \right) u(\varepsilon) \right\}.$$

Volgens (21) is in $g(\varepsilon)$ een additieve constante onbepaald; we definiëren deze zóó, dat $g(0) = 0$ is; dan bevat $c_2(\varepsilon)$ nog een dergelijke constante $c_2(0)$. Deze wordt echter vastgelegd door de nevenvergelijking (16); hiervan blijft wegens $\zeta = 0$ alleen het rechter lid over. Berekenen we dit rechter lid

onder dezelfde voorwaarden als vroeger, zooals verwaarloozing van $\frac{k^2 T^2}{E'^2}$ en door van de integralen (11) de eerste benadering te nemen, dan geeft de berekening het resultaat

$$c_2(0) = \frac{1}{2} \frac{kT}{E_0} \frac{\Theta^2}{2^{2/3} \gamma^{-2/3} T^2} c_2'(0) - \frac{J_7}{6J_5} c_2''(0) + \dots$$

Wegens de zoo juist gevonden vorm van $c_2(\varepsilon)$ wordt dit

$$c_2(0) = Pv' \left\{ \frac{1}{2} \frac{kT}{E_0} \frac{\Theta^2}{2^{2/3} \gamma^{-2/3} T^2} \left(-k \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{kT}{E_0} eF \right) u'(0) - \frac{J_7}{6J_5} \left(eF + \frac{\pi^2}{6} \frac{k^2 T}{E_0} \frac{\partial T}{\partial x} \right) g''(0) \dots \right\}$$

Nu zijn $c_2(\varepsilon)$ en $c_2(0)$ uitgedrukt door middel van de functies $g(\varepsilon)$ en $u(\varepsilon)$, die geheel mathematisch gedefinieerd zijn. Onbekend is alleen nog het veld F ; zooals bij alle electronentheorieën wordt dit bepaald door de nevenvoorwaarde $J_x = 0$. In (8a) substitueren we $c_2(\varepsilon) = K + c_2(\varepsilon)$; wanneer we voor K , $c_2(0)$ en $c_2(\varepsilon)$ de gevonden uitdrukkingen invullen, en de termen met $c_2'''(0)$ enz. weglaten, geeft dan de verdere uitwerking

$$eF = \frac{1}{2} \frac{k^2 T}{E_0} J_5 u'(0) \frac{\partial T}{\partial x}$$

Alles is nu bekend om met (8b) de warmtestroom te berekenen; bij de verdere herleiding gebruiken we de betrekkingen

$$\frac{k^2}{4mW^2 E'} = \frac{2^{-2/3} \gamma^{-2/3}}{\Theta^2} \quad (22)$$

$$\frac{1}{[w_\infty]} = \frac{16\pi^4 M \gamma^2 k^3 \Theta^2}{9h^3 VC^2} \quad (23)$$

De eerste van deze vergelijkingen komt bij Brillouin voor, in de tweede betrekking is volgens Brillouin $[w_\infty]$ de warmte-weerstand van een zuiver metaal bij hooge temperaturen, wanneer men $\frac{\Theta}{T}$ mag verwaarloozen. Het resultaat van de berekening is dan

$$C_x = - \frac{u'(0)}{2^{4/3} \gamma^{2/3}} \frac{\Theta^2}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} [w_\infty]$$

en de warmte-weerstand voor lage temperaturen:

$$[w] = \frac{u'(0)}{2^{4/3} \gamma^{2/3}} \frac{T^2}{\Theta^2} [w_\infty] \quad (24)$$

Door Peierls en Brillouin werd deze wet afgeleid, maar niet de waarde van de coëfficiënt. De hier gevonden coëfficiënt is

slechts een benadering, omdat we $c_2'''(0)$ enz. verwaarloosen; met deze benadering mogen we dan in (21) ook $u'''(0)$ enz. weglaten; voor $u'(0)$ houdt men dan over de vergelijking

$$2 u_2'(0) \int_0^{\infty} \frac{\xi^2 e^{-\xi} d\xi}{(1+e^{-\xi})^2} = 1.$$

De hier voorkomende integraal bedraagt $\frac{9}{2} s_3$, waarin

$$s_3 = \sum_{k=1}^{\infty} k \frac{1}{k^3}.$$

Bij de gegeven benadering is dus de coëfficiënt in (24) te berekenen en wordt de eindformule

$$[w] \sim 27 \cdot \gamma^{2/3} \frac{T^2}{\Theta^2} [w_{\infty}]. \quad (24a)$$

Uit deze vergelijking kunnen we dan schatten, hoeveel de warmteweerstand bij lage temperaturen moet afnemen ten opzichte van haar waarde bij hoge temperaturen.

§ 7. De invloed van de restweerstand op de warmtegeleiding volgens Bloch.

We hebben nu de oplossing van (20) gevonden voor $\zeta = 0$. Wanneer we de term met $A_{II} + A_{III}$ niet weglaten, wordt de vergelijking in 't algemeen van een ander, maar bij verwaarloozing van ζ^2 weer van hetzelfde type. We stellen dan namelijk

$$c_2(\varepsilon) = \gamma_2(\varepsilon) + \delta(\varepsilon),$$

waarin $\gamma_2(\varepsilon)$ de oplossing zonder ζ is, en onderstellen dat $\delta(\varepsilon)$ klein is van dezelfde orde als ζ . In plaats van het veld F , is er nu noodig een veld $F + \Delta F$, om te zorgen voor de nevenvoorwaarde $J_x = 0$. Dit alles substitueeren we in (20) en maken er gebruik van, dat $\gamma_2(\varepsilon)$ voldoet aan vergelijking (20) zonder de term met $A_{II} + A_{III}$; laten we dan alle termen van de orde ζ^2 , δ^2 , ΔE^2 enz. weg, dan wordt de bepalende vergelijking voor $\delta_2(\varepsilon)$:

$$G \left\{ \delta_2(\varepsilon) \right\} = P v \left[e \Delta E - \frac{2\pi m}{h} (A_{II} + A_{III}) \left\{ K + \gamma_2(\varepsilon) \right\} \right].$$

Vermenigvuldigen we deze vergelijking met

$$\frac{1}{(e^{\varepsilon} + 1)(e^{-\varepsilon} + 1)}$$

en integreeren naar ε van $-\infty$ naar ∞ , dan levert het linker

lid niets op en het rechter lid geeft een rechtstreeksche waarde voor ΔE :

$$e \Delta E = \frac{2\pi m}{h} (A_{II} + A_{III}) \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \{K + \gamma_2(\varepsilon)\} \sqrt{1 + \varepsilon \frac{kT}{E'}} d\varepsilon}{(e^{\varepsilon} + 1)(e^{-\varepsilon} + 1)}$$

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{1 + \varepsilon \frac{kT}{E'}} d\varepsilon}{(e^{\varepsilon} + 1)(e^{-\varepsilon} + 1)}$$

Ontwikkeling hiervan volgens de integralen (11) geeft:

$$e \cdot \Delta E = \frac{2\pi m}{h} (A_{II} + A_{III}) \left[K + \gamma_2(0) + \frac{\pi^2}{6} \left\{ \gamma_2''(0) + \frac{kT}{E_0} \gamma_2'(0) \right\} \right]$$

In de vergelijking voor $\delta_2(\varepsilon)$ kunnen we weer het rechter lid naar ε ontwikkelen, vinden dan een constante term en een term met ε . Dit is dan weer een vergelijking van het type van (20) zonder de term met $A_{II} + A_{III}$, waarvan we de oplossing door middel van $g(\varepsilon)$ en $u(\varepsilon)$ konden uitdrukken; de coëfficiënten zijn nu alleen anders en de oplossing wordt:

$$\delta_2(\varepsilon) = \frac{2\pi m}{h} (A_{II} + A_{III}) P v' \left[\frac{\pi^2}{6} \left\{ \gamma_2''(0) + \frac{kT}{E_0} \gamma_2'(0) \right\} g(\varepsilon) - \gamma_2'(0) \cdot u(\varepsilon) \right]$$

Tenslotte moet nog opnieuw vergelijking (16) ontwikkeld worden, nu met de term met $A_{II} + A_{III}$

$$c_2(0) = \frac{2\pi m}{h} (A_{II} + A_{III}) P v' \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{1 + \varepsilon \frac{kT}{E'}} c(\varepsilon) d\varepsilon}{(e^{\varepsilon} + 1)(e^{-\varepsilon} + 1)} +$$

$$\frac{2^{2/3} \gamma^{-2/3} T^2}{\Theta^2} J_5$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{kT}{E_0} \frac{\Theta^2}{2^{2/3} \gamma^{-2/3} T^2} c_2'(0) - \frac{J_7}{6J_5} c_2''(0) \dots$$

Omdat $c_2(0) = \gamma_2(0) + \delta_2(0)$, wordt dit na verdere uitwerking:

$$\delta_2(0) = \frac{\frac{2\pi m}{h} (A_{II} + A_{III}) P v' \left[\gamma_2(0) + \frac{\pi^2}{6} \left\{ \gamma_2''(0) + \frac{kT}{E_0} \gamma_2'(0) \right\} \right]}{2^{2/3} \gamma^{-2/3} \frac{T^2}{\Theta^2} J_5}$$

Bij het berekenen van de warmtestroom moet ook nog bekend zijn de verandering ΔK van K , die ook weer gemakkelijk in eerste benadering te vinden is. Wanneer we evenals bij de afleiding van (24) $u'''(O)$ verwaarloozen ten opzichte van $u'(O)$, vindt men na lange berekening voor de warmtestroom ΔC_x , die van de functie $\delta_2(\varepsilon)$ afkomstig is :

$$\Delta C_x = \frac{\frac{2\pi m}{h} (A_{II} + A_{III}) I_x^2}{\frac{8\pi^2}{3mh^4} (2mE_0)^{5/2} \frac{\pi^2 k^2 T}{3 E_0} \frac{\partial T}{\partial x}}$$

Hier is I_x de warmtestroom, die volgens (24) door $\gamma_2(\varepsilon)$ werd geleverd. Wanneer we weer afkorten

$$\frac{\pi^2 k^2}{3 e^2} = L,$$

de constante van de wet van Wiedemann Franz volgens Sommerfeld, dan wordt

$$\Delta C_x = \frac{\zeta}{LT} \frac{\partial T}{\partial x} I_x^2.$$

We hebben nog $I_x = -\frac{\partial T}{[w]}$, $C_x = -\frac{\partial T}{w}$, zoodat

$$w = \frac{[w]}{1 - \frac{\zeta}{LT[w]}} = [w] \left\{ 1 + \frac{\zeta}{LT[w]} \right\} \text{ of } w = [w] + \frac{\zeta}{LT} \quad (25).$$

We hebben nu bewezen de juistheid van (25) voor kleine ζ , wanneer bovendien $u'''(O)$ verwaarloosd mag worden ten opzichte van $u'(O)$. Omdat in § 3 is afgeleid, dat $w = \frac{\zeta}{LT}$, is, wanneer alleen de termen met $A_{II} + A_{III}$ de weerstand bepalen, dus wanneer $[w]$ te verwaarloozen is, is het waarschijnlijk, dat (25) ook voor grootere waarden van ζ geldig is. Bovendien weten we, dat voor hooge temperaturen (25)

altijd geldig is; door Nordheim is toch afgeleid, dat dan, ook wanneer niet $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$, er een vrij weglengte l ingevoerd kan worden, waarvoor geldt:

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_I} + \frac{1}{l_{II}} + \frac{1}{l_{III}}$$

Dit wil zeggen, dat in de elektrische- zoowel als in de warmte- weerstand, waarin $\frac{1}{l}$ als factor voorkomt, de effecten van thermische roosterstoringen, van permanente storingen en van chemische verontreinigingen gescheiden voorkomen; l_I , l_{II} en l_{III} zijn namelijk de vrije weglengten, die ieder van deze effecten zou geven, als het alleen aanwezig was. Nu is $w_I = [w]$, en uit § 3 weten we, dat $w_{II} + w_{III} = \frac{\zeta}{LT}$ zoodat

$$w = w_I + w_{II} + w_{III} = [w] + \frac{\zeta}{LT}$$

Bewezen is dus (25) langs theoretische weg voor hooge temperaturen, en bovendien voor lage temperaturen, wanneer ζ heel klein is en wanneer ζ heel groot is. We achten het waarschijnlijk, dat in alle gevallen (25) minstens een goede benadering voorstelt. Deze vergelijking is zoo belangrijk, omdat daarmee uit waarnemingen aan een onzuiver materiaal $[w]$ berekend moet worden; het is het «Gesetz der isotherme Gerade» van Grüneisen (zie § 1 van hoofdstuk II).

We merken nog op, dat in de Blochsche benadering de warmtegeleiding door de elastische golven 0 is, omdat $b(\xi) = 0$ genomen werd.

§ 8. Het grensgeval voor ξ_0 heel klein.

Voor de theorie van Bloch moet ξ_0 groot zijn in deze zin, dat b.v. in (18) $\frac{\xi}{\xi_0}$ klein is ten opzichte van 1; de maximale waarde van ξ is $\frac{\Theta}{T}$, dus moet $\frac{\Theta}{T} \ll \xi_0$. Volgens (12) wordt ξ_0 bepaald door l ; met vergelijking (10) kunnen we l ook uitdrukken in de warmte weerstand w_1 , die zou bestaan, wanneer alleen de elastische golven warmtegeleiding veroorzaken, want dan is

$$w_1 = \frac{3 h^3 W^2}{4 \pi k^4 T^3 l J_4}$$

Er is dus een rechtstreeks verband tusschen ξ_0 en w_1 , het meest overzichtelijk wordt dit, wanneer we nog volgens (23) $[w_\infty]$ invoeren:

$$\xi_0 = \frac{3 J_4}{4 \pi^2 \gamma^2} \frac{T^2}{\Theta^2} \frac{w_1}{[w_\infty]}$$

Volgens de theorie van Peierls is voor heel lage temperaturen

$$w_1 = A T^{\nu} e^{-\frac{\Theta}{T}}$$

We zien dus dat w_1 en daardoor ook ξ_0 sterk afnemen, de kans wordt voor lage temperaturen steeds kleiner, dat nog $\xi_0 > \frac{\Theta}{T}$ zal gelden, hetgeen voor de theorie van Bloch noodig is.

Wetend dat het mogelijk is, dat ξ_0 heel klein wordt, willen we nog nagaan of er over dit andere uiterste geval iets te zeggen valt. We beschouwen nog eens formule (19), en denken in de beide daarin voorkomende integralen de teller en de noemer van de integrand vermenigvuldigd met ξ_0 . Volgens (13) is $\xi_0 \varphi_2(\xi)$ onafhankelijk van ξ_0 en van de orde van $c_2(\varepsilon)$; willen we de elektrische weerstand bepalen in eerste benadering, dan kunnen we deze term weglaten; verder is dan $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ en in de integraal in de noemer willen we ξ_0 verwaarloozen, zoodat:

$$K = \frac{P v' e F}{\frac{2\pi m}{h} (A_{II} + A_{III}) P v' + 2^{2/3} \gamma^{-2/3} \frac{T^2}{\Theta^2} \xi_0 J_4} = \frac{F}{\varrho}$$

De hieruit berekende weerstand gelijkst veel op die gevonden in § 5, en is daarop terug te voeren:

$$\varrho = \frac{J_4}{J_5} \xi_0 [\varrho]_{\text{Bloch}} + \zeta.$$

De eerste term is nu veel kleiner dan de weerstand $[\varrho]$ volgens

Bloch, wanneer $\xi_0 \ll \frac{\Theta}{T}$. Verder staat hier nu niet meer de

regel van Matthiessen. Bij deformaties of verontreinigingen wordt ongetwijfeld l kleiner, en ξ_0 grooter, en de eerste term verandert dus ook, zoodra er een restweerstand ζ optreedt.

Drukken we weer ξ_0 uit in w_1 , en $[q]_{\text{Bloch}}$ volgens de formule van § 5, dan wordt

$$q = \frac{k^2 J_4^2 T^7}{e^2 \gamma^2 \Theta^6} w_1 + \zeta.$$

Voor lage temperaturen wordt J_4 constant en als w_1 zeer klein wordt neemt q volgens een nog hogere macht van T af. Wanneer bij temperaturen $T > \Theta$ reeds w_1 zoo klein zou zijn, dat $\xi_0 > \frac{\Theta}{T}$, dan is $J_4 = \frac{1}{3} \frac{\Theta^3}{T^3}$ en zou volgens deze formule $[q]$ evenredig zijn met $w_1 T$ of met T^2 , omdat voor hoge temperaturen w_1 evenredig is met T . Dit is nooit gevonden, maar voor hoge temperaturen is het ook veel waarschijnlijker, dat voldaan kan worden aan de hypothesen van de theorie van Bloch dan voor lage temperaturen.

De warmtegeleiding wordt zeer moeilijk te berekenen als ξ_0 klein is; dit komt vooral doordat in de integraal van het rechter lid van vergelijking (17) $K - b(\xi)$ nu niet meer te verwaarloozen is, en deze grootte zelf van $q_2(\xi)$, dit is weer van $c_2(\varepsilon)$ afhangt. Maakt men verder volgens (18) een uitdrukking voor $b(\xi)$ op, dan blijkt dat $b(\xi)$ voor kleine ξ_0 niet in de eerste plaats door l of ξ_0 bepaald wordt, maar wel door $c_2(\varepsilon)$; men heeft nu dus een sterke koppeling van de functies $c_2(\varepsilon)$ en $b(\xi)$, waarover verder weinig valt te zeggen. Ook wanneer men de vergelijkingen kon oplossen, blijven de uitkomsten geheel onzeker, omdat men van de werkelijke grootte van l of ξ_0 zoo weinig weet. In elk geval zullen ook de warmtegeleidingsformules sterk gewijzigd worden bij afwijkingen van de theorie van Bloch.

HOOFDSTUK V

SLOTBESCHOUWINGEN

§ 1. *Samenvatting van de theoretische resultaten.*

Hetgeen in het vorige hoofdstuk gevonden werd, kunnen we als volgt resumeeren: de electronengolven, die voor electriciteits- en warmtegeleiding zorgen, ondervinden in een ionenrooster alleen een weerstand, wanneer dit rooster niet periodiek is; afwijkingen van de periodiciteit worden veroorzaakt

- 1°. door de thermische beweging van de ionen;
- 2°. door deformaties van het rooster, d.w.z. dat sommige ionen niet op de goede plaats zitten (permanente storingen);

de chemische verontreinigingen geven dezelfde uitwerking als de permanente storingen, en deze beide verschijnselen zullen we verder gezamenlijk de permanente storingen noemen. In het algemeen bestaat er een koppeling tusschen de electronengolven en de elastische golven; dit maakt dat dan de waar te nemen warmteweerstand w op een ingewikkelde wijze afhangt van de warmteweerstanden w_e en w_l , die zouden bestaan, wanneer de electronengolven, respectievelijk elastische golven alléén aanwezig waren.

We hadden nu de verschillende gevallen:

- I. de thermische storingen van het rooster zijn het belangrijkste:
 - a) ξ_0 is groot (vrije weglengte l van de elastische golven te verwaarloozen).

De theorie van Bloch is geldig, waarbij

$$q = [q] + \zeta; \quad w_m = [w_m] + \frac{\zeta}{LT}$$

Voor hooge temperaturen nadert $[w_m]$ tot de asymptotische waarde $[w_\infty]$, die voldoet aan de wet van Wiedemann Franz; voor lage temperaturen wordt

$$[w_m] \sim 27 \gamma^{2/3} \frac{T^2}{\Theta^2} [w_\infty].$$

in deze benadering moet de invloed van w_l verwaarloosd worden.

b) ξ_0 is klein (elastische golven hebben groote vrije weglengte).

Voor elektrische weerstand belangrijke afwijkingen van de theorie van Bloch; regel van Matthiessen niet meer streng geldig. Sterke koppeling tusschen electronen en elastische golven, waardoor warmteweerstand niet meer te berekenen.

II. de permanente storingen van het rooster zijn 't belangrijkste.

Er is geen koppeling tusschen elastische golven en electro-nengolven, zoodat

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{w_m} + \frac{1}{w_i}, \quad w_m = \frac{\xi}{LT}.$$

Verder heeft nog Peierls ¹⁾ w_i theoretisch behandeld en gevonden dat voor hooge temperaturen w_i evenredig is met T , evenals bij Debye, en dat voor lage temperaturen geldt

$$w_i = A T^{\nu} e^{-\frac{\theta}{2T}} + a T = [w_i] + a T.$$

De laatste term is weer afkomstig van de permanente storingen. Dit resultaat staat eenigszins afzonderlijk, omdat alle resultaten van het vorige hoofdstuk uit eenzelfde model voor het ionenrooster zijn afgeleid; de berekening van w_i berust op een bepaald model, dat voor een atoomrooster is aangenomen.

Naar aanleiding van deze resultaten willen we de experimentele uitkomsten van de hoofdstukken III en IV in het kort bespreken.

§ 2. De metingen van de zuivere metalen.

Door Grüneisen werd opgesteld de formule

$$w = \left(1 + k \frac{\theta}{T}\right) \cdot \frac{C\left(\frac{\theta}{T}\right)}{C(0)} [w_{\infty}] + \frac{\xi}{LT}$$

(zie hoofdstuk II, § 1).

Deze formule voldoet aan de eischen van de theorie van Bloch voor de grensgevallen van hooge en lage temperaturen. Voor hooge temperaturen nadert inderdaad w asymptotisch tot de constante waarde $[w_{\infty}]$; voor lage temperaturen geldt de T^3 wet van Debye, waarbij

¹⁾ R. Peierls, Ann. d. Phys. 3, 1055, 1929.

$$C \left(\frac{\Theta}{T} \right) = 3 R \cdot 77,95 \cdot \frac{T^3}{\Theta^3}$$

Verder is $C(O) = 3 R$, en dus bij benadering

$$w = 77,95 k \cdot \frac{T^2}{\Theta^2} [w_\infty]$$

Dit is in overeenstemming met de theoretische formule

$$w \sim 27 \gamma^{2/3} \frac{T^2}{\Theta^2} [w_\infty], \text{ wanneer}$$

$$k \sim \frac{\gamma^{2/3}}{3}$$

De resultaten van Grüneisen en Goens sluiten aan bij deze formule, wanneer k verschillende waarden kan hebben, meestal ongeveer $1/5$. We hebben echter gezien dat voor de nog lagere temperaturen deze formule niet meer kan opgaan; de w T -kromme buigt voor lage temperaturen sterker omhoog, dan door de term $\frac{\zeta}{LT}$ verklaard kan worden. Voor lood was bij

$$4^\circ\text{K} \text{ b.v. zeker } w > 4 \frac{\zeta}{1T}; \text{ bij wolfram werd voor } w = \frac{\zeta}{LT}$$

nog geen ombuigen gevonden in het waterstofgebied, maar is het duidelijk, dat de kromme voor $|w|$ bij iets lagere temperatuur zijn minimum zal doorlopen. Voor dit afwijkende gedrag zijn twee verklaringen mogelijk:

1°, de electronentheorie is in het algemeen juist en $[w]$ wordt O voor $T = O$. Bij de bewuste zeer lage temperaturen is w_1 zoo klein of ξ_0 zoo sterk afgenomen, dat de Bloch'sche benadering niet meer te gebruiken is, Door de sterke koppeling van electronengolven en elastische golven geldt mogelijk niet meer $w = [w] + \frac{\zeta}{LT}$ evenals dat de regel van Matthiessen $\rho = [\rho] + \zeta$ niet meer streng geldig is; de invloed van de permanente deformaties zou sterker zijn dan volgens de term $\frac{\zeta}{LT}$. Hoe geringer de verontreiniging, des te kleiner wordt ξ_0 en daarmee de afwijking van de theorie van Bloch des te grooter; daardoor kan dan de nog aanwezige verontreiniging relatief sterker de warmte-weerstand beïnvloeden dan volgens de theorie van Bloch. Hiervoor zou pleiten, dat bij wolfram, dat een zeer lage ζ had, de kromme voor w wel neiging tot ombuigen

vertoonde; bij het koper met veel grootere ζ was in het waterstofgebied $w - \frac{\zeta}{LT} \sim C T^{3/4}$ en dit gelijk veel op bovenstaande formule met T^2 . Doordat bij het koper ζ grooter was, zou daar de benadering volgens Bloch dan minder fout zijn.

- 2°. om $[w]$ te vinden, moet men $\frac{\zeta}{LT}$ aftrekken of een eenigszins andere correctie aanbrengen; de electronentheorie is echter niet in haar geheel toepasbaar en ook voor de geheel zuivere metalen buigt de kromme voor $[w]$ - T bij lage temperaturen omhoog en $[w]$ wordt niet 0 voor $T = 0$.

De experimenten zijn nog geheel onvoldoende om tusschen deze beide vragen te beslissen. Hiervoor zal nog een uitgebreid onderzoek noodig zijn. Als algemeene regel kunnen we wel vaststellen dat de ombuigingstemperatuur voor de w T -kromme lager was, wanneer θ kleiner werd. Zoo was zij voor het wolfram ($\theta = 330^\circ$) vermoedelijk in de buurt van 12°K , voor lood ($\theta = 88^\circ$) bij ongeveer 8°K , voor kwik ($\theta = 60^\circ$) ongeveer $3,5^\circ\text{K}$.

§ 3. De metingen van de legeringen.

Voor de legeringen is het theoretische resultaat, dat electro-nengeleiding en geleiding door de elastische golven onderling onafhankelijk naast elkaar voorkomen, veel zekerder. Uit de electriche weerstand weten we al, dat ook bij geringe afwijking van het zuivere metaal, bij lage temperaturen ζ grooter wordt dan $[\rho]$, d.w.z. dat de permanente storingen overwegend worden. Daarom is dan ook $[w_m]$ te verwaarloozen ten opzichte van $\frac{\zeta}{LT}$ en we zetten

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{w_m} + \frac{1}{w_i} = \frac{LT}{\zeta} + \frac{1}{w_i}$$

In figuur 3 van hoofdstuk III is w_m door een stippellijn aangegeven; we zien dat juist voor de legeringen met groote ζ , nl. het Rose's metaal en de indiumloodlegering van 50 %, w_m langzamerhand duidelijk kleiner wordt dan w . Dit zou beteekenen, dat dan de invloed van w_i relatief sterker merkbaar wordt, of wel, dat, wanneer de legering verder af komt

van een zuiver metaal, w_i minder sterk toeneemt dan w_m .

Berekent men volgens bovenstaande formule uit de waargenomen w en uit ζ de waarde van w_i , dan blijkt w_i van dezelfde grootteorde te zijn als w_m en ook de neiging te vertoonen weer toe te nemen bij zeer lage temperaturen. In fig. 19 van hoofdstuk III ziet men ook al dat voor KCl bij watertemperaturen de warmteweerstand dezelfde grootteorde heeft als voor zuiver lood en men moet niet verwachten, dat w_i veel grooter zal worden dan w_m .

Het eindig blijven van w_i voor lage temperaturen is in strijd met het resultaat van Peierls; volgens zijn theorie zou voor heel lage temperaturen, waarbij voor een legering [w_i] te verwaarloozen is, $w_i = a T$ worden. Wanneer electronen- en elastische geleiding naast elkaar voorkomen, zou dus, omdat $w_i \rightarrow 0$ wordt voor $T = 0$, ditzelfde ook moeten gelden voor de totale warmteweerstand w . Dit laatste is hier zeker niet het geval. Het resultaat van Peierls is echer afgeleid voor eenkristallen en het blijft mogelijk dat de overgangsvlakken tusschen de verschillende kristallieten een eindig blijvende warmteweerstand bepalen. In verband met dit alles is het van veel belang, ook warmtegeleiding te meten van isoleerende stoffen bij zeer lage temperaturen.

§ 4. Het verband met de suprageleiding.

Het verschijnsel van de suprageleiding is langs theoretische weg nog niet bevredigend verklaard. Over het bestaan van de twee warmteweerstanden w_n en w_s beneden het sprongpunt valt dus weinig te zeggen. Wel heeft men langs thermodynamische weg een verband gebracht tusschen suprageleiding en het verschil in soortelijke warmte ΔC tusschen suprageleidende en niet-suprageleidende toestand; door Gorter ¹⁾ werd gevonden, dat de grootte

$$\Delta E = \int_{T'}^{T_s} \Delta C \cdot dT$$

bij een bepaalde temperatuur een maximum heeft; wij meenen dat er verband bestaat tusschen dit verschijnsel en het feit, dat

¹⁾ C. J. Gorter, Arch. Teyler, 7.378, 1933.

voor lood en kwik de verhouding $\frac{w_n}{w_s}$ ook bij een zekere temperatuur minimum is. Bij deze temperatuur zou dan het energiever- schil, en ook het verschil in warmtegeleidingsver- mogen, tusschen wel en niet suprageleidende toestand, het sterkst naar voren treden.

Een derde verschijnsel zou hiermee nog kunnen samen- hangen. Wanneer men beneden 't sprongpunt in een toe- nemend magneetveld de electriche weerstand meet van een suprageleider, dan komt de weerstand in 't algemeen bij een iets hooger magneetveld te voorschijn dan waarbij hij bij afnemend magneetveld weer verdwijnt. Dit hysterese-verschijnsel is veel- vuldig gemeten. Door Sizoo ¹⁾ is nu gevonden, dat voor vast kwik beneden het sprongpunt bij dalende temperatuur de breedte van deze hysterese-figuur iets grooter, maar later weer kleiner wordt. Bij drie verschijnselen openbaart zich dus het verschil tusschen suprageleidende en niet suprageleidende toestand het sterkst bij een bepaalde temperatuur, nl. bij de verhouding $\frac{w_n}{w_s}$, bij 't energiever- schil ΔE , en bij de breedte van de hysterese-figuur.

Verder meenen we dat de suprageleiding bij legeringen niet geheel en al door dezelfde eigenschappen gekenmerkt wordt als bij zuivere metalen. Hierop wijst in de eerste plaats 't veranderen van de warmteweerstand in magneetvelden kleiner dan 't drempelveld. Tenslotte is door Kok ²⁾ een verband afgeleid tusschen drempelveld en specifiek volume V , namelijk de vergelijking $\left(\frac{dH}{dT}\right)_{T_s} = 185 \left(\frac{n}{V}\right)^{1/6}$, waarin n de valentie voorstelt. Voor legeringen is dikwijls $\frac{dH}{dT}$ vele malen grooter dan voor zuivere metalen; dit is alleen mogelijk bij geldigheid van deze formule, wanneer V veel kleiner is, d.w.z. de supra- geleiding als 't ware in kleine gebieden geconcentreerd is. Dit wijst in elk geval op een ander gedrag dan bij zuivere metalen. Ook recente proeven over het indringen van magneetvelden klei- ner dan het drempelveld in suprageleidende legeringen wijzen in deze richting.

¹⁾ W. J. de Haas, G. J. Sizoo en H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden

²⁾ J. A. Kok, Physica 1, 1103, 1934.

[n^o 180 d, 1926.

ERRATUM

In den linker bovenhoek van fig. 18 op blz. 51 zijn de symbolen Cu en W met elkaar verwisseld.

SUMMARY

Following a short introduction, the first chapter gives a survey of the different methods which have been developed by various workers for measuring the heat conductivity of metals at low temperatures. Then a detailed description is given of the apparatus used for the measurements dealt with in this thesis.

In the second chapter, the results for the supraconductive metals tin, lead, indium and mercury are communicated. The thermal resistance first decreases with decreasing temperature, passes through a minimum at some very low temperature, and then increases again. This is in accordance with the measurements of Grüneisen and Goens at higher temperatures, where it was found, that the presence of impurities gives rise to such a minimum. At temperatures below the transition point of supraconductivity, the thermal resistance appears to remain unchanged under the action of any magnetic field not exceeding the threshold value; when the applied field is taken higher than the threshold value, the thermal resistance is found to suffer a sudden drop. Some measurements on copper and tungsten are mentioned, and evidence is brought forward in favour of the view that the thermal resistance of very pure tungsten is likely to pass also through a minimum.

In the third chapter, the measurements on some supraconductive alloys of the metals lead, tin, indium and thallium are described. The thermal resistance increases with decreasing temperature, but in general less rapidly than T^{-1} . The influence of supraconductivity is much more complicated than in the case of the pure metals. In many instances, the thermal resistance is increased by applying a magnetic field at temperatures below the vanishing point instead of decreased, as was found for the pure metals.

In the fourth chapter the general equations are derived on the basis of Bloch's theory which determine the stationary state of the electronic and elastic waves in a conducting metal or alloy. Peierls showed, that the electronic waves may have a disturbing influence on the temperature-equilibrium of the elastic waves. This effect, and further the influence of physical deformations and chemical impurities, as dealt with by

Nordheim, is accounted for in our equations by two additional terms. The electrical resistance is due to deviations from the state of periodicity of the ion lattice resulting from: 1°) the thermal motion of the ions, 2°) physical deformations and chemical impurities. For alloys at low temperatures the first factor may be neglected; the electronic and elastic waves are then independent from another and the general equations may be solved. The result is a constant electrical resistance ζ , in agreement with Matthiessen's rule and a thermal resistance which for the electronic waves has the value $w = \frac{\zeta}{LT}$. In the general case the elastic waves contribute also to the transmission of energy, so that the total thermal resistance will be $\frac{\zeta}{LT}$.

In the approximation made by Bloch it is supposed however that the elastic waves are always in temperature-equilibrium, and the heat transmission of the elastic waves must then be neglected. For a not absolutely pure metal (ζ not too large), one derives then the well known Grüneisen rule: $w = [w] + \frac{\zeta}{TL}$, where $[w]$ = thermal resistance for the pure metal. In any case where Bloch's approximation does not hold, Matthiessen's rule has also lost its validity. In that case the calculation of the heat conductivity becomes very difficult, because there is then a sort of interaction between the electronic waves and the elastic waves.

In the fifth chapter, the experimental results are discussed with a view to the calculations of chapter IV. The comportment of the alloys is qualitatively in accordance with the theory. It is still uncertain whether the minimum in the thermal resistance-temperature curve for pure metals must be ascribed to the non validity of the equation $w = [w] + \frac{\zeta}{LT}$, or to the fact that perhaps the curve for $[w]$ itself has such a minimum.



Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text in the upper middle section.

Third block of faint, illegible text in the middle section.

Fourth block of faint, illegible text in the lower middle section.

Fifth block of faint, illegible text in the lower section.

Sixth block of faint, illegible text at the bottom of the page.

STELLINGEN

I

Bij het geven van de definitie van warmtegeleidingscoëfficiënt wordt er meestal niet voldoende op gewezen, dat deze definitie alleen bruikbaar is voor oneindig kleine warmtestromen.

II

De formule, aangegeven door Bidwell voor de temperatuurafhankelijkheid van de temperatuurgeleidingscoëfficiënt, heeft zeer beperkte geldigheid.

Bidwell, *Phys. Rev.*, 32, 311, 1928.

III

Bij de methode, die Patai voorstelt om het impulsmoment van geleidingselectronen te meten, wordt uitgegaan van onjuiste voorstellingen.

Patai, *Phys. Zeitschr.*, 35, 837, 1934.

IV

De verklaring, die Mittmann geeft voor het optreden van een maximum in de uitwendige stroom van een seleniumsperlaagcel bij -20°C ., is onjuist.

Mittmann, *Ann. d. Phys.*, 88, 366, 1934.

V

Het is wenschelijk de definitie van verzadiging in de kleurentheorie te baseeren op de verhouding van helderheden en niet op de verhouding van afstanden in een kleurendriehoek.

VI

Het is wenschelijk de fijnstructuur te onderzoeken van de functie, die de snelheidsverdeling aangeeft van de secundaire electronen, afkomstig van een plaatje dat door primaire electronen van een gegeven snelheid getroffen wordt. Deze fijnstructuur kan onderzocht worden op dezelfde wijze als geschied is voor de karakteristiek van trioden.

Van der Pol en Weyers, *Physica*, 1, 481, 1934.

VII

Het feit, dat gevonden is, dat de verandering van de soortelijke warmte in het sprongpunt van de suprageleidende legering $PbTl_2$ niet van een grootere orde van grootte is dan de overeenkomstige verandering voor zuivere metalen, behoeft niet opgevat te worden als te zijn in strijd met de formule van Rutgers.

Keeley, Mendelssohn en Moore, *Nature*, 134, 773, 1934.

VIII

Het is wenschelijk om van zuivere alkaliën de volledige kromme van de elektrische weerstand als functie van de temperatuur te bepalen.

IX

Er bestaan bezwaren tegen de kernreacties, voorgesteld door Newman en Walke, ter verklaring van kunstmatige radioactiviteit.

Newman en Walke, *Nature*, 134, 64, 1934.

X

Door de coëfficiënten van de harmonische boventonen, die optreden wanneer bij een functie van één veranderlijke het argument een sinusvormige functie van de tijd is, uit te drukken door Besselfuncties van een operator, kan men op eenvoudige wijze relaties tusschen deze coëfficiënten vinden.

Bartlett, *Phil. Mag.*, 16, 845, 1933.

