

De Nobel

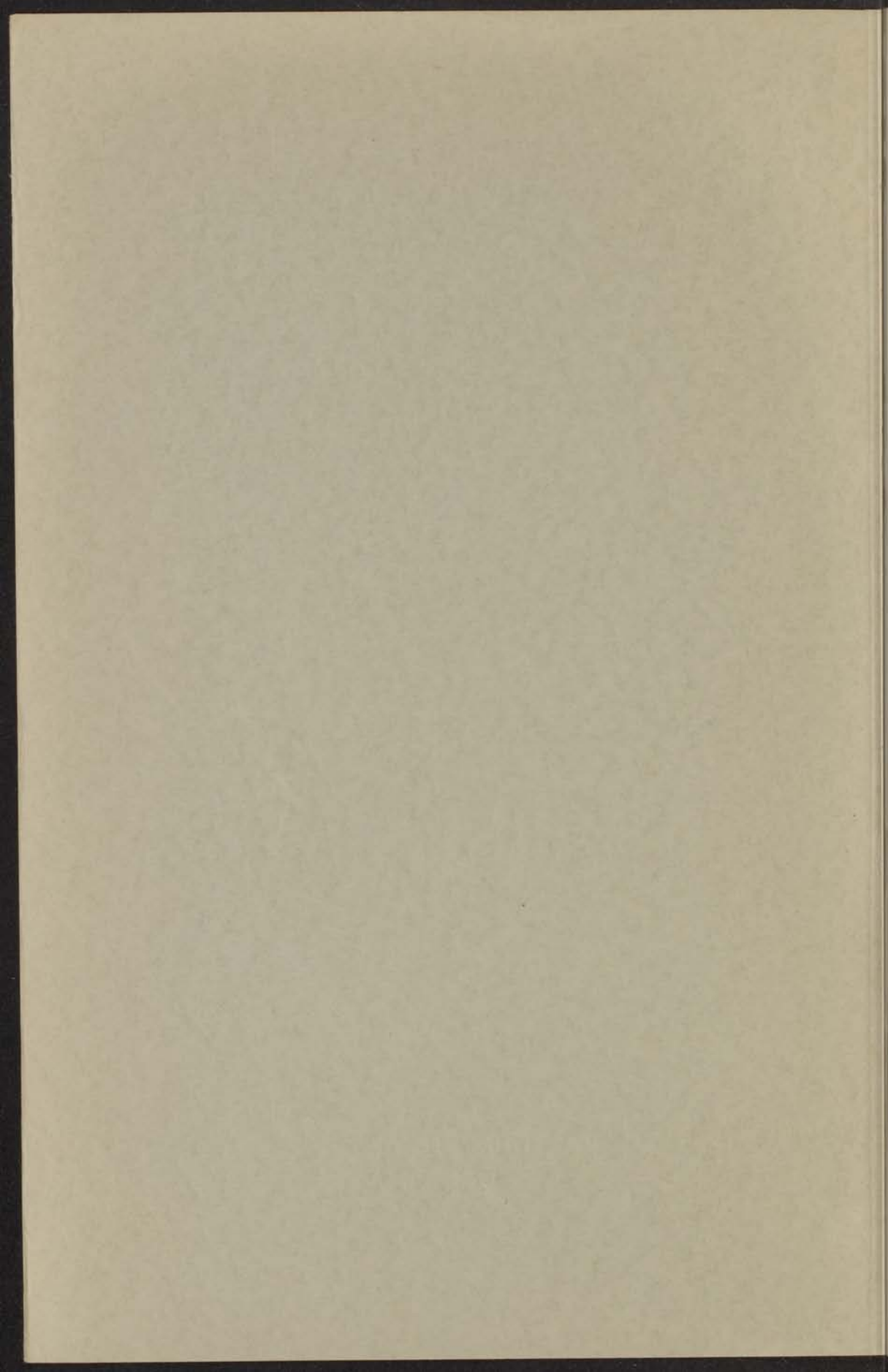
WARMTEGELEIDING
IN METALEN
BIJ LAGE TEMPERATUREN

DOOR

J. DE NOBEL

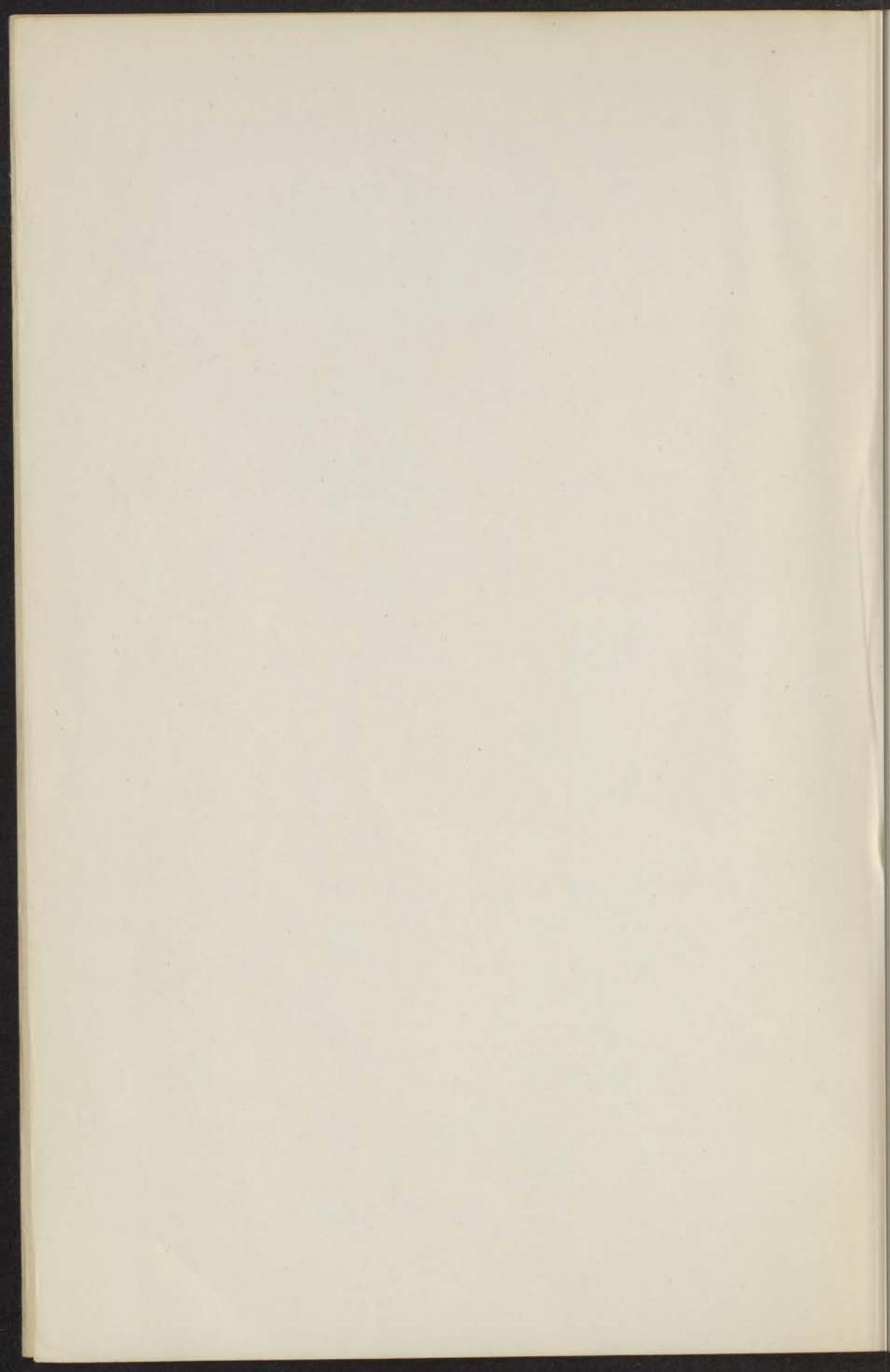


'S-GRAVENHAGE
MARTINUS NIJHOFF
1954



Hoogleraar
Dr. J. J. HERMANS

VERVOLGINGS- en METODEN
BIJ HET ONTWERPEN



WARMTEGELEIDING
IN METALEN
BIJ LAGE TEMPERATUREN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DE
GRADUS DOCTOR IN DE WISSENSCHAP
VAN DE RIJSDAKEN EN DE
TECHNISCHE WISSENSCHAP VAN DE
UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM
DOOR
DR. J. VAN DER WOUDE
GEB. 1881
AMSTERDAM
DE DRUKKERIJ VAN DE
UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM
1911

WARMTEGELEIDING IN METALEN
BIJ LAGE TEMPERATUREN

JACQUES DE ROBEL

1911



W. VAN NIEBUUR
HARTINUS NIEBUUR

1911

THE CASE TEMPERATURE
OF WAXES IN MELT

WARMTEGELEIDING IN METALEN BIJ LAGE TEMPERATUREN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DE
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NA-
TUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT
TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DE RECTOR
MAGNIFICUS DR. J. N. BAKHUIZEN VAN DEN
BRINK, HOOGLERAAR IN DE FACULTEIT
DER GODGELEERDHEID, PUBLIEK TE VER-
DEDIGEN OP WOENSDAG 13 OCTOBER 1954
TE 15 UUR

DOOR

JACOBUS DE NOBEL

GEBOREN TE VELSEN IN 1909



'S-GRAVENHAGE
MARTINUS NIJHOFF

1954

WARMTEGELEIDING
IN METALEN
BIJ LAAG TEMPERATUUR

WARMTEGELEIDING IN METALEN
BIJ LAAG TEMPERATUUR
DOOR
JACQUES DE SORBET
PROMOTOR: PROF. DR. C. J. GORTER
1924

Promotor: PROF. DR C. J. GORTER

JACQUES DE SORBET



WARMTEGELEIDING
IN METALEN
BIJ LAAG TEMPERATUUR
1924

PLATE I. THE G. J. B. 1871

PLATE I. THE G. J. B. 1871

Ter voldoening aan het verlangen van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde volgt hieronder een beschrijving van het verloop van mijn studie en haar onderbrekingen:

Na de R.H.B.S. te Velsen (directeur Dr N. B a k k e r) te hebben doorlopen, deed ik eindexamen in Juli 1927. In hetzelfde jaar werd ik als student voor de Faculteit der Wis- en Natuurkunde ingeschreven te Leiden, waar ik het candidaatsexamen D op 1 October 1930 aflegde. Van 3 October 1930 tot 1 September 1931 werd ik opgeleid tot reserve-officier aan de S.R.O.I. te Kampen en aan de S.R.O.G. te Utrecht en diende ik enige tijd bij 14 R.I.

In September 1931 werd ik te werk gesteld op het Kamerlingh Onnes Laboratorium op de afdeling van Prof. Dr W. J. d e H a a s, eerst gedurende 2½ jaar bij Dr H. B r e m m e r, vervolgens een jaar bij Dr J. d e B o e r en Dr Th. B i e r m a s z. Laatstgenoemde had o.a. tot taak het warmtegeleidingsvermogen van staalsoorten bij lage temperaturen te bepalen. Van hem nam ik dit onderzoek over en na beëindiging daarvan droeg Prof. D e H a a s mij op het warmtegeleidingsvermogen van wolframkristallen te onderzoeken. Intussen legde ik op 1 Juli 1936 het doctoraal examen af.

In September 1938 werd ik benoemd tot tijdelijk leraar in de Wis- en Natuurkunde aan het Nederlandsch Lyceum te 's-Gravenhage (rector W. R e i n d e r s m a). Op 26 Augustus 1939 werd ik gemobiliseerd bij 14 R.I. en gelegerd te Grave. Na de capitulatie volgde op 1 Juli 1940 demobilisatie.

Gedurende enkele maanden kreeg ik daarna gelegenheid op het Kamerlingh Onnes Laboratorium susceptibiliteiten van wolfram te meten. Op 1 Januari 1941 volgde wederom een tijdelijke benoeming aan het Ned. Lyceum. Na mij door onderduiken aan krijgsgevangenschap te hebben onttrokken was ik bij de bevrijding en enige tijd daarna commandant van een stoottroep van het Strijdend Gedeelte van de Binnenlandsche Strijdkrachten.

Na in September 1945 drie weken aan een middelbare school te hebben les gegeven, werd ik gemobiliseerd, diende eerst als 1e luit. der militaire politie te Utrecht, vervolgens bij de R.I.M.I. (thans Techn. Troepen) in verschillende functies tot 1 Juni 1948. Na mijn demobilisatie gaf ik enkele jaren bijles.

Prof. G o r t e r bood mij de gelegenheid als wetenschappelijk medewerker van de Werkgemeenschap „Metalen F.O.M.-T.N.O.” aan het Kamerlingh Onnes Laboratorium te worden te werk gesteld, in welke functie metingen over het warmtegeleidingsvermogen van een wolframkristal konden worden aangevuld.

Mijn oud-collega J. J. B u s c h, leraar Nederlands aan het Ned. Lyceum, was zo vriendelijk met mij dit proefschrift door te lezen.

INHOUD

INLEIDING	1
---------------------	---

HOOFDSTUK I. *Experimentele methoden en berekeningen*

1. Inleiding	3
2. Meting van de energiestroom	4
3. Meting van het temperatuurverschil	4
4. Toestel I	5
5. Andere toestellen	8
6. Constructie van de weerstandsthermometers	11
7. Gebruik van de loodthermometers	12
8. Bepaling van de elektrische weerstand	14
9. Recapitulatie	14

HOOFDSTUK II. *Theoretische beschouwingen*

1. Inleiding	15
2. Roostergeleiding	15
3. Verschillende bijdragen tot de roosterweerstand	17
4. Verstrooiing van roostergolven door electronen	19
5. Geleiding door electronen	21
6. De „parameter” van Wiedemann-Franz-Lorentz	26
7. Invloed van een magneetveld op de geleiding	27
8. De beschouwingen van Kohler	29
9. Bepaling van λ_g in een geleider	32

HOOFDSTUK III. *Staalsoorten en enkele metalen*

1. Inleiding	34
2. Al, Fe, Dural, Ni en monel metaal	34
3. Staalsoorten	38
4. Vergelijking met andere onderzoekingen	41

HOOFDSTUK IV. *Metingen aan wolfram*

1. Inleiding	43
2. Oriënterende metingen	43
3. Wolfram I - 37	45
4. Wolfram I - 37 in velden tot 36 kØ	49
5. Wolfram I - 38	52

HOOFDSTUK V. *Vergelijking van de experimentele met theoretische uitkomsten*

1. De λ, σ -krommen	62
2. De kromme $w = aT^2 + \beta/T$	63
3. De afhankelijkheid van de parameter van Wiedemann-Franz-Lorentz van magneetveld en temperatuur	65
4. Temperatuurafhankelijkheid van de elektrische weerstand	67
5. Kohler-diagrammen	68
6. Conclusies	71
SUMMARY	73
TABEL	76

INLEIDING

In het Kamerlingh Onnes Laboratorium is van vele geleiders, half-geleiders en isolatoren het warmtegeleidingsvermogen, en van geleiders en half-geleiders het electricisch geleidingsvermogen onderzocht.

In opdracht van Prof. Dr W. J. de Haas onderzocht ik in de jaren 1934 tot en met 1936, zulks mede in het belang van de techniek in het gebied van lage temperaturen, enkele staalsoorten en andere legeringen op hun warmtegeleidingsvermogen (zie voor de uitkomsten hoofdstuk III).

De waarnemingen van De Haas en Bremmer over het geleidingsvermogen van een wolfram-kristal kwamen niet overeen met die van Grüneisen en Adenstedt. De techniek van het meten van warmtegeleidingsvermogen met behulp van de methode, door De Haas en Biermasz ontwikkeld, maakte een groter meetnauwkeurigheid mogelijk. Daarom werd in overleg met Prof. De Haas besloten van hetzelfde wolfram-kristal zowel electriciteits- als warmtegeleidingsvermogen te meten.

Aan enige zeer dunne kristallen met verschillende oriëntatie, door de N.V. Philips Gloeilampenfabrieken aan het Laboratorium verschaft, werden voorlopige metingen verricht. Het bleek, dat zij niet zeer zuiver waren. Bij één der laatste metingen aan deze dunne kristallen plaatsten wij een der oudste electromagneten van het Kamerlingh Onnes Laboratorium om de cryostaat en maten bij 15°K een toename van 16% van de warmteweerstand in een veld van ongeveer 540 Ø. Tevens konden wij, door de magneet in een vlak loodrecht op de lengteas van het kristal te draaien, een anisotropie in de warmteweerstand van 25% meten (zie hoofdstuk IV).

Kort daarop verscheen een publicatie van Justi en Scheffers over de verandering van de electricische weerstand van wolfram-kristallen in sterke magneetvelden en bij lage temperaturen. Aangezien deze veranderingen bij zuivere enkelkristallen groot bleken te zijn (een factor 2000 in een veld van 31.4 kilo-Øersted), was het denkbeeld aanlokkelijk om op de wijze als bij bismuth door De Haas, Gerritsen en Capel is uitgevoerd, het warmtegeleidingsvermogen te splitsen in het deel afkomstig van het rooster en in het deel afkomstig van de electronen. Om sterke magneetvelden te kunnen gebruiken dienden de afmetingen van de gebruikte toestellen veel verkleind te worden. Wij slaagden erin het warmte- en electriciteitsgeleidingsvermogen in de grote magneet van het Kamerlingh Onnes Laboratorium te meten tot in velden van 25.85 kilo-Øersed en later zelfs van 36.27 kilo-Øersted (zie hoofdstuk IV).

De wet van Wiedemann-Franz-Lorentz $L = \lambda/\sigma T = \text{constant}$ (T absolute temperatuur, λ warmtegeleidingsvermogen en σ electricisch geleidingsvermo-

gen) geldt vrij goed voor geleiders bij kamer- en hogere temperaturen. Deze wet ontleent haar geldigheid aan de veronderstelling, dat eenzelfde mechanisme verantwoordelijk zou zijn voor het warmte- en electriciteitstransport en wel, dat uitsluitend de geleidingselectronen de rol spelen van transportmiddel. Experimenteel vond men voor de constante L waarden van 2.2×10^{-8} tot 2.5×10^{-8} (volt/graad)². De klassieke theorie van Drude gaf 2.47×10^{-8} , terwijl die van Lorentz leidde tot 1.65×10^{-8} . Uit de quantumtheorie volgt daarentegen weer 2.45×10^{-8} . Uit metingen van Grüneisen en Eucken bleek, dat vooral bij lagere temperaturen afwijkingen van de wet van Wiedemann-Franz-Lorentz voorkwamen. De veronderstelling, dat roostergeleiding naast electronengeleiding een rol speelt, lag dus voor de hand.

Allerlei methoden, in de loop van de tijd aangewend om deze geleidingsvermogens afzonderlijk te meten, bijv. door variatie van de korrelgrootte, bleken niet doeltreffend; de meest directe methode is wel het meten van het warmtegeleidingsvermogen van een zuiver kristal bij lagere temperatuur in een magneetveld. Wanneer het totale geleidingsvermogen λ is voor te stellen als som van het electronengeleidingsvermogen λ_e en het roostergeleidingsvermogen λ_g (de beide geleidingsmechanismen zouden elkaar dus niet beïnvloeden), dan geldt $\lambda = \lambda_e + \lambda_g$.

Veronderstelt men verder, dat alleen λ_e door een magneetveld wordt beïnvloed en nadert het totale geleidingsvermogen λ , doordat men bij een zekere temperatuur in steeds sterkere velden meet, tot een grenswaarde, dan zou deze grenswaarde gelijk zijn aan het roostergeleidingsvermogen bij die temperatuur.

Zelfs in de sterkste velden (36.27 kilo-Ørsted) werd bij wolfram geen vermindering waargenomen, terwijl zulks bij bismuth reeds het geval was in velden van 6 kilo-Ørsted bij stikstoftemperaturen en in een veld van 400 Ørsted bij 20°K.

In hoofdstuk IV worden de metingen besproken aan twee wolframkristallen met de as evenwijdig resp. aan de (1, 1, 1) en aan de (1, 0, 0) richting. Dit laatste kristal vertoonde een sterke anisotropie, zowel wat betreft warmte- als wat betreft electricisch geleidingsvermogen.

In hoofdstuk V worden de uitkomsten besproken in het licht van moderne theoriën over geleiding van metalen bij lage temperaturen en in magneetvelden, welke theoriën in hoofdstuk II reeds worden behandeld. De resultaten zijn in Kohler diagrammen uitgezet. Scheiding van het totale geleidingsvermogen in dat van het rooster en dat van de electronen is niet gelukt.

Ook waren wij nog in de gelegenheid metingen over de susceptibiliteit van wolframkristallen te verrichten. Zelfs met het zeer gevoelige balanstoeel van Schultz was de bereikte nauwkeurigheid evenwel te gering, omdat de kracht op de drager uitgeoefend van de zelfde orde van grootte was als die op het kristal uitgeoefend.

De late publicatie en de onvoltooidheid van de metingen zijn te wijten geweest aan tijdsomstandigheden.

HOOFDSTUK I

EXPERIMENTELE METHODEN EN BEREKENINGEN

1. *Inleiding.* De methode van de stationnaire temperatuurverdeling is de geschiktste en in Leiden de meest toegepaste methode tot het bepalen van het warmtegeleidingsvermogen.

Een constante energiestroom i wordt gezonden in de lengterichting van de cilindrische staaf, waarvan het warmtegeleidingsvermogen λ moet worden bepaald. Wanneer de toestand van de stationnaire temperatuurverdeling is ingetreden, wordt de temperatuurgradient in de staaf bepaald door de temperatuur op twee plaatsen van de staaf te meten.

Als de doorsnede van de staaf O cm² is en de X -as met de lengteas van de staaf samenvalt, dan geldt:

$$i = \lambda(T) \cdot O \cdot \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

Nemen we aan, dat de lengte van de staaf l cm is en dat de temperaturen aan de uiteinden T_1 en T_0 zijn ($T_1 > T_0$). Dan is

$$\int_0^l i \cdot dx = i \cdot l = O \int_{T_0}^{T_1} \lambda(T) \cdot dT \quad (2)$$

Zij verder de gemiddelde temperatuur $\tau = (T_1 + T_0)/2$, dan is, wanneer λ in een reeks van Taylor wordt ontwikkeld,

$$\lambda(T) = \lambda_\tau + (T - \tau) \left(\frac{d\lambda}{dT} \right)_\tau + \frac{(T - \tau)^2}{2!} \left(\frac{d^2\lambda}{dT^2} \right)_\tau + \dots \quad (3)$$

de integraal in (2) te berekenen.

Gebruiken we twee termen uit deze reeks-ontwikkeling, m.a.w. beschouwen we λ als een lineaire functie van T , dan volgt uit (2) en (3):

$$\begin{aligned} i &= \frac{O}{l} \int_{T_0}^{T_1} \lambda(T) \cdot dT = \\ &= \frac{O}{l} \lambda_\tau (T_1 - T_0) + \frac{O}{l} \left(\frac{d\lambda}{dT} \right)_\tau \left\{ \frac{(T - \tau)^2}{2!} \right\}_{T_0}^{T_1} = \frac{O}{l} \cdot \lambda_\tau \cdot (T_1 - T_0) \quad (4) \end{aligned}$$

In het geval, dat λ geen lineaire functie van T is, hetgeen uit de met behulp van formule (4) berekende waarden uit de metingen blijkt, gebruiken we drie termen uit de reeksontwikkeling. Nu komt men tot:

$$i = \frac{O}{l} \lambda_\tau (T_1 - T_0) + \frac{O}{l} \cdot \frac{(T_1 - T_0)^3}{24} \cdot \left(\frac{d^2\lambda}{dT^2} \right)_\tau \quad (5)$$

Uit de voorlopige waarden van λ als functie van T , kunnen we $d^2\lambda/dT^2$ berekenen en zodoende λ met de laatste formule corrigeren.

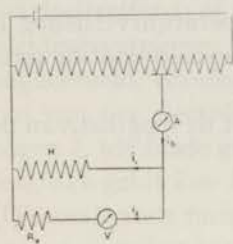
Veelal beschouwt men de totale warmteweerstand w . Voor $w = 1/\lambda \cdot l/O$ geldt dan:

$$w = \frac{T_1 - T_0}{i} \quad (6)$$

Om de warmteweerstand te bepalen, dient men dus twee metingen te verrichten, één van de energiestroom en één van het temperatuurverschil $T_1 - T_0$.

2. *Meting van de energiestroom.* Een stookweerstand H wordt doorlopen door de stroom i_1 . Aan de uiteinden van H bevinden zich twee potentiaaldraden,

die leiden naar een voltmeter V buiten de cryostaat, in serie geschakeld met een precisieweerstandsbank R_v . De stroom door de voltmeter is i_2 . De totale stroom i_h wordt afgelezen op een milliampèremeter A .



$$i_h = i_1 + i_2 \quad (7)$$

Wanneer R_i de inwendige weerstand van de voltmeter voorstelt, dan bedraagt het spanningsverschil

$V_1 - V_2$ aan de uiteinden van H

$$V_1 - V_2 = (R_v + R_i) \cdot i_2 \text{ volt.} \quad (8)$$

De per seconde in H ontwikkelde energie is dan:

$$i_1(V_1 - V_2) = (i_h - i_2) \cdot (R_v + R_i) \cdot i_2 \text{ watt} \quad (9)$$

De fout in de stroommeting bedraagt 1%, in de waarde van R ook 1%, zodat de energie per seconde toegevoerd, tot op 0.5% nauwkeurig bekend is.

3. *Meting van het temperatuurverschil.* Bij de oudere warmtegeleidingsmetingen maten Lees, Schott, Eucken, Meissner en Grüneisen en Goens het temperatuurverschil met behulp van twee thermoëlementen. De gevoeligheid van thermoëlementen neemt af, naarmate de temperatuur lager wordt. Dan wordt ze te klein om temperatuurverschillen met voldoende nauwkeurigheid te bepalen. Wel zou men door de energiestroom te vergroten een groter temperatuurverschil tot stand kunnen brengen, en zodoende de nauwkeurigheid opvoeren, als niet juist in het gebied beneden 20°K het warmtegeleidingsvermogen als functie van de temperatuur sterk verandert en het meten met kleine temperatuurverschillen dus is geboden.

De Haas en Bremmer¹⁾ ontwikkelden de volgende methode voor lage temperaturen: door de staaf aan de bodem van het toestel te solderen,

1) Haas, W. J. de en Bremmer, H., Commun. Kamerlingh Onnes Lab. No. 214d; Bremmer, H., Proefschrift Leiden 1934.

welke in rechtstreeks contact met de vloeistof in de cryostaat staat, is T_0 , de temperatuur van het ondereinde van de staaf, vrijwel gelijk aan die van de vloeistof. De temperatuur van het bovineinde van de staaf T_1 wordt bepaald door middel van een gasthermometer, aan dit einde gesoldeerd.

De Haas en Capel¹⁾ maten de temperaturen aan de uiteinden van een bismuth-kristal door middel van dampspanningsthermometers, aan deze uiteinden gesoldeerd.

De Haas en Biermasz²⁾ bepaalden de temperaturen op twee willekeurige plaatsen van een kristal door bevestiging van twee weerstandsthermometers. Deze bevestiging brengt moeilijkheden met zich mee, als de staaf slecht of in het geheel niet is te solderen (isolatoren, vele staalsoorten, aluminium, duraluminium, wolfram) en geschiedde al naar gelang het te onderzoeken materiaal op verschillende wijzen (zie hoofdstuk I, 5).

4. *Toestel I.* Het toestel (zie fig. 1), dat wij hebben gebruikt ter toepassing van de methode van De Haas en Bremmer, bestaat uit een messingbus, die kan worden leeggepompt door de nieuwzilveren buis T tot een druk van 5×10^{-6} mm kwik of minder. De bedoeling is het vermijden van warmtegeleiding door gasresten. De bodem B en het bovenste gedeelte A zijn aan elkaar verbonden door drie messingstrippen D .

Een contracid capillair c verbindt de gasthermometer Th met een manometer buiten de cryostaat. Deze capillair dient tegelijkertijd tot ophanging van de gasthermometer. Contracid is een slechte warmtegeleider. Het gasthermometerlichaam is voorzien van een uitstekende rand, waarop door middel van drie schroeven een holle messingcylinder H stevig wordt bevestigd. Op deze cylinder is een gemaillarde constantaan draad van ongeveer 400 ohm weerstand bifilair gewonden en vervolgens met porceleinlak stevig er op vastgelakt.

De staaf R wordt met tinsoldeer aan de bodem van de gasthermometer bevestigd en vervolgens met het ondereinde op dezelfde wijze aan de bodem B .

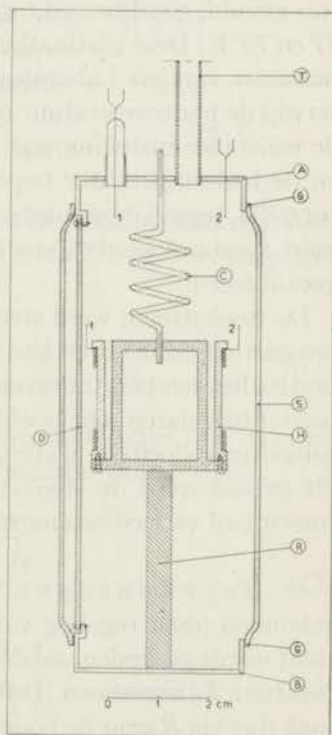


Fig. 1. Toestel I.

1) Haas, W. J. de en Capel, W. H., Commun. No. 231d; Capel, W. H., Proefschrift Leiden 1937.

2) Haas, W. J. de en Biermasz, Th., Commun. No. 236e; Biermasz, Th., Proefschrift Leiden 1938.

De elektrische stroom door het stooklichaam H wordt op een in het Kamerlingh Onnes Laboratorium veel gebruikte wijze in het toestel gevoerd, nl. met behulp van een zgn. „platinapoot”. Deze bestaat uit een platina-draad in een dop van loodglas ingesmolten, welke dop weer op een platina-ring is vastgesmolten. In een gat in het bovenste gedeelte van het toestel A werd deze platina-ring met tin vastgesoldeerd. De beide stroomtoevoerdraden in het toestel 1 en 2, (constantaan, 10 cm lang, 0.25 mm dik) waren aan de platina-draad, resp. de bus zelf vastgesoldeerd.

4b. *De meting.* De gasthermometer werd steeds bij kamertemperatuur met een dusdanige hoeveelheid helium gevuld, dat bij het kookpunt van de vloeistof, waarmede de cryostaat op een meetdag was gevuld, de druk van de gasthermometer ongeveer 40 cm kwik bedroeg. De nauwkeurigheid, waarmede de temperatuur dan kon worden bepaald, bedroeg in het gebied van vloeibare zuurstof en stikstof 0.01° en in dat van vloeibare waterstof 0.002° .

De gasthermometer werd, nadat de cryostaat bijv. met vloeibare stikstof was gevuld, gecalibreerd tegen een platinathermometer in het bad en wel bij 77 en 73°K . Deze platinathermometer was geijkt tegen de standaardgasthermometer van het Laboratorium. Vervolgens werd een stookstroom ingezet, terwijl de badtemperatuur op ongeveer 73°K werd gehouden, en gewacht tot de constante instelling was bereikt en daarna de gasthermometer afgelezen en de badtemperatuur bepaald. Daarna werd de badtemperatuur verlaagd tot 69°K , terwijl de stookstroom bleef lopen. Na meting in de nieuwe stationnaire toestand werd de stookstroom uitgezet en de gasthermometer bij 69°K gecalibreerd.

De stookstroom werd steeds zo gekozen, dat het temperatuurverschil tussen gasthermometer en bad minder dan vier graden bedroeg. Om bij de calibraties het temperatuurevenwicht sneller te bereiken, werd heliumgas in het toestel toegelaten. Dit hoefde niet te worden gedaan bij de calibraties in het gebied van vloeibare waterstof, omdat de insteltijden veel korter waren. In dit gebied werd de stookstroom zo gekozen, dat het temperatuurverschil tussen bad en gasthermometer niet groter was dan twee graden.

4c. *Berekeningen.* Wanneer het bad op de temperatuur T_0 wordt gehouden (door regeling van de dampdruk) en een energiestroom i door de staaf wordt gezonden, zal de gasthermometer op den duur een constante temperatuur T_1 aannemen. De energiestroom i in H ontwikkeld loopt in hoofdzaak dus via R naar de bodem B van het toestel en vandaar naar de vloeistof in de cryostaat. Er stroomt evenwel ook nog energie door geleiding door gasresten en door capillair en stroomdraden en door straling van H naar de wand van het toestel.

De warmteweerstand berekend uit $w = (T_1 - T_0)/i$ is dus niet alleen die van de staaf R .

Vóórdat de eigenlijke metingen aan de staven begonnen, bepaalden we de energiestroom, die van het verwarmingslichaam afstroomt zonder dat een staaf in het toestel was gemonteerd, dus door geleiding door de contracid capillair en constantaan stroomtoevoerdraden en door straling veroorzaakt. Deze „warmteweerstand” van het toestel zonder staaf w_{app} werd gemeten tussen 15 en 90°K.

Daar de warmteweerstanden van staaf en toestel parallel zijn, kan men de warmteweerstand van de staaf w_R berekenen uit

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{w_R} + \frac{1}{w_{app}} \quad (10)$$

Helaas kon in vele gevallen wegens de lange duur nodig tot het bereiken van de stationnaire instelling de warmteweerstand volgens deze methode niet worden bepaald. Men ging dan als volgt te werk.

Een energiestroom i_1 werd toegevoerd en de gasthermometer bij tussenpozen afgelezen. Na enige tijd werd de stookstroom of uitgezet of verlaagd tot een waarde i_2 , waarbij daling van de temperatuur van de gasthermometer optrad. Weer werd de gasthermometer bij tussenpozen afgelezen. Hieruit verkrijgt men dus de temperatuur van de gasthermometer als functie van de tijd (zie fig. 2).

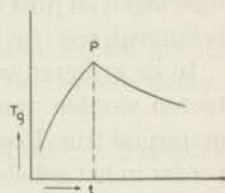


Fig. 2.

Als C de warmtecapaciteit van gasthermometer en stooklichaam voorstelt en we aannemen, dat de warmtecapaciteit van de staaf is te verwaarlozen, dan geldt de differentiaalvergelijking:

$$i - C \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{T - T_0}{w} \quad (11)$$

Wanneer $(dT/dt)_1$ en $(dT/dt)_2$ de afgeleiden van de functie $T(t)$ links en rechts van P voorstellen, dan krijgt men door eliminatie van C

$$i_P = \frac{i_2 \left(\frac{dT}{dt} \right)_1 - i_1 \left(\frac{dT}{dt} \right)_2}{\left(\frac{dT}{dt} \right)_1 - \left(\frac{dT}{dt} \right)_2} \quad (12)$$

i_P is dan de energietoevoer, die nodig zou zijn geweest om de gasthermometer in P constant te houden.

Uit $i_P = (T_P - T_0)/w_\tau$ waarbij $\tau = (T_P + T_0)/2$ is w_τ te berekenen.

Een voordeel van dit toestel is wel, dat niet alleen in de gebieden van vloeibare waterstof, zuurstof en stikstof de warmteweerstand kan worden bepaald, maar dat deze gebieden kunnen worden overbrugd. Houden we de temperatuur van de vloeibare waterstof op 20.4°K (het normale kookpunt),

dan kunnen we door twee energiestromen i_1 en i_2 te gebruiken ($i_1 > i_2$), de temperatuur van de gasthermometer twee waarden T_1 en T_2 ($T_1 > T_2$) laten aannemen, bij constante instelling dus.

$$i_1 = \int_{T_1}^{20,4} \frac{dT}{w} \quad \text{en} \quad i_2 = \int_{20,4}^{T_2} \frac{dT}{w} \quad (13)$$

Uit $i_1 - i_2 = \int_{T_2}^{T_1} dT/w$ kunnen we w_r weer berekenen, waarbij $\tau = (T_1 + T_2)/2$ dus een temperatuur boven $20,4^\circ\text{K}$ is. Deze methode werd toegepast bij de metingen aan staven 1166A/4, 6936, 2952 en Al (zie hoofdstuk III).

De nauwkeurigheid is in dit geval kleiner dan gewoonlijk, omdat we met verschillen van energiestromen werken.

Een ernstig bezwaar van dit toestel is, dat de weerstand van de staaf in serie met die van de overgangscontacten wordt gemeten. Alle soldeersels zijn legeringen en juist daarvan neemt de warmteweerstand bij lage temperaturen belangrijk toe (zie hoofdstuk III).

In de gemeten warmteweerstand kan een correctie voor de overgangscontacten worden aangebracht, als men werkt met supergeleiders als soldeermateriaal (tin, Rose's en Wood's metaal). Van het gebruikte materiaal moet verder in het gehele gebied de soortelijke elektrische en de soortelijke warmteweerstand bekend zijn.

Men gaat dan als volgt te werk. Wanneer de sprongpunttemperatuur van het soldeermateriaal T_s is, meet men de gehele elektrische weerstand van staaf en contacten bij een temperatuur boven en beneden T_s . Bedraagt de afname van deze weerstand ΔR , dan is dit de som van de elektrische weerstanden van de contacten aan de bodem en aan de gasthermometer, resp. ΔR_b en ΔR_g . Deze beide weerstanden moet men scheiden door het heliumbad constant te houden op een temperatuur iets beneden T_s en dan een kleine warmtestroom in te zetten, zó, dat de temperatuur van het contact aan de gasthermometer boven T_s komt en dit contact dus niet meer supergeleidend is. Meet men in deze toestand nu de elektrische weerstand nogmaals, dan is de toename gelijk aan ΔR_g , omdat de elektrische weerstand van de staaf vrijwel in het gehele heliumgebied en dus zeker in het kleine temperatuurgebied boven en beneden T_s constant is (restweerstand).

$(\Delta R/R_{spec})_{T_s}$ bepaalt nu voor beide contacten de vormfactor, waardoor verder in het gehele gebied de correctie in de warmteweerstand voor beide contacten is te berekenen.

5. *Andere toestellen.* Omdat vele metalen (harde staalsoorten, Al, Dural en W bijv.) moeilijk of in het geheel niet zijn te solderen en omdat bij de methode van De Haas en Biermasz de overgangscontacten niet worden meegemeten, werd overgegaan tot het construeren van toestel II om volgens genoemde methode warmteweerstanden te meten.

Aan de meetstaaf moeten vier contacten worden aangebracht; de twee

uiterste dienen tot aan- en afvoer van de warmtestroom, terwijl de beide andere dienen tot bevestiging van de weerstandsthermometers, waarvan de constructie wordt besproken in de volgende paragraaf.

B i e r m a s z maakte deze contacten op drie manieren: 1° plakte hij om de meetstaaf vier papieren gootjes, waarin kwik werd gegoten. In dit kwik stak hij geamalgameerde koperdraden, waarvan de bovenste en onderste werden gesoldeerd aan verwarmingslichaam en bodem van het toestel en de middelste aan de weerstandsthermometers. Het kwik bevroor bij lagere temperatuur en vormde op deze wijze vaste ringen om de meetstaaf; 2° drukte hij op de konisch geslepen uiteinden van de meetstaaf koperen ringetjes; 3° werd op vier plaatsen òf electrolytisch koper neergeslagen òf een dunne koperdraad enkele malen om de staaf gewonden, vervolgens vastgeworpd en door middel van tinsoldeer, dat als vloeistof tussen de staaf en de koperdraad kruipt, tot een vastknellende metalen band gemaakt.

De eerste manier van aanbrenging van contacten pasten wij toe bij de oriënterende metingen aan wolframkristallen, maar bij de verdere onderzoekingen werd steeds de derde manier toegepast.

Het toestel (zie fig. 3) bestaat evenals het eerste toestel uit een bovenste gedeelte voorzien van een nieuwzilveren pompbuis *T* en platina doorvoeren, en een bodem *B*. Deze beide delen zijn onderling verbonden door drie koperen strippen *D*. De staaf *R* wordt gesoldeerd aan de bodem of wordt daaraan bevestigd door koperen strippen, die aan het onderste contact op de staaf worden gesoldeerd. Aan het bovenste contact wordt het verwarmingslichaam *H* op een dergelijke wijze bevestigd. *H* bestaat uit een koperen cylinder, waarop een constantaandraad met isolatie van email van ongeveer 400 Ω weerstand bifilair wordt gewonden. Aan de middelste contacten komen de twee weerstandsthermometers.

Als het staafje niet rechtstreeks aan de bodem kon worden bevestigd, werd het met zijden draden aan de strippen *D* opgehangen. Het warmtegeleidingsvermogen van zijde is zeer gering en dus te verwaarlozen vergeleken bij dat van de staaf.

Nadat alle stroom- en potentiaaldraden voor *H* en voor de weerstandsthermometers zijn aangebracht, wordt een messing cylinder om het toestel geschoven en gasdicht met Wood's metaal bevestigd.

De aanwezigheid van twee naden en speciaal van de ondernaad was een

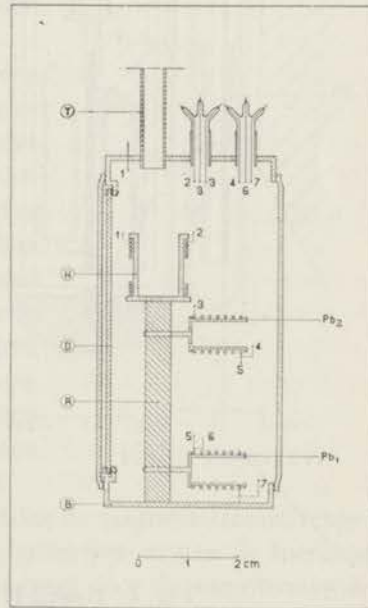


Fig. 3. Toestel II.

bron van lekken. Om de kans op lekken te verminderen wijzigden wij het toestel als aangegeven in fig. 4. De ondernaad ontbrak al en daarmee was één moeilijkheid omzeild. Het bovenste deel van het toestel *A* werd konisch afgedraaid. De bus *V*, eveneens konisch, paste zodoende al zonder solderen zeer hecht en vast aan *A*. Om de staaf *W* te kunnen monteren werd een geraamte *B* van messing, bestaande uit twee horizontale ringen verbonden door drie verticale stangen, in *A* geschroefd. We bevestigden de

staaf *W* aan dit geraamte met zijden draden.

In de bus *V* werd kwik gegoten, nadat de bus onderin aan de binnenzijde was geamalgameerd. De staaf *W* stond bij het sluiten van het toestel in kwik, dat bij lagere temperatuur om de staaf vastvroor.

Bij de metingen aan wolfram bleek dit een zeer goede geleider te zijn. Om een temperatuurverschil te verkrijgen, dat met behoorlijke nauwkeurigheid te meten zou zijn, moest dus een grote warmtestroom door de staaf worden gezonden. Aan de oorspronkelijke platte bodem ontstonden daardoor grote dampbellen, die op een gegeven moment ontsnapten, waardoor de temperatuur van de bodem voortdurend schommelde. De vorm van de bodem werd daarom gestroomlijnd als aangegeven in

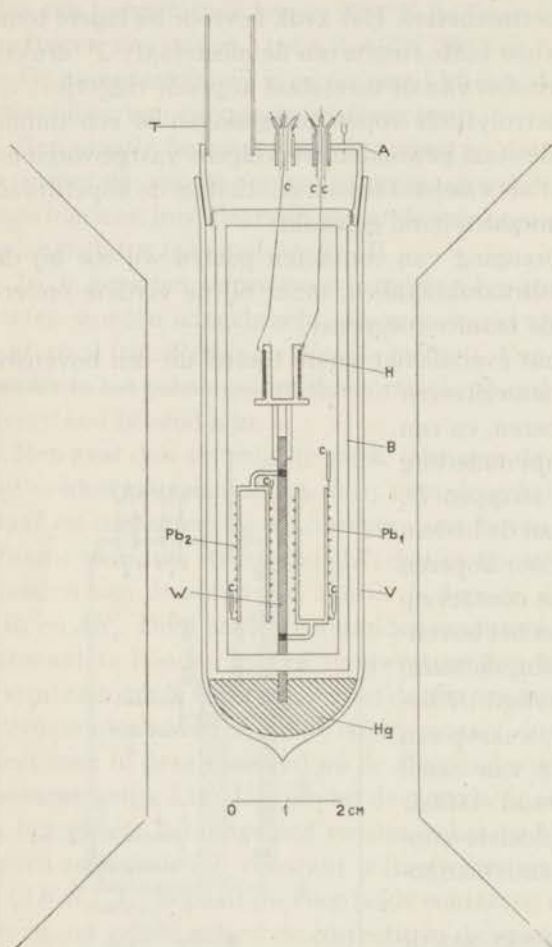


Fig. 4. Toestel III.

fig. 4. Elke ontstaande gasbel gleed meteen af langs de bolle bodem.

Ten gevolge van de grote diameter van dit toestel (3 cm) werd in de grote magneet van het Kamerlingh Onnes Laboratorium een veld van slechts 25.85 kØ bereikt. Opgemerkt moge worden, dat de sterkste velden door *G r ü n e i s e n* en medewerkers gebruikt bij het meten van warmtegeleidingsvermogen slechts 12 kØ bedroegen. Teneinde onze metingen naar nog sterkere

velden uit te breiden was het noodzakelijk de afmetingen van het toestel aanmerkelijk te verminderen.

Zo ontstond toestel IV (zie fig. 5): aan het bovenste gedeelte, weer voorzien van pompbuis en platina doorvoeren, werd een koperen plateau *D* bevestigd door middel van drie koperen stangetjes. In dit plateau was een koperen capillair *c* vastgesoldeerd en in deze capillair weer de staaf *W*. Het verwarmingslichaam *H* bevond zich aan het ondereinde van de staaf *W*. De warmtestroom liep nu van *H* omhoog door de staaf *W* en de capillair *c* naar het plateau *D* en vandaar door de stangen naar de deksel en de vloeistof in de cryostaat. De twee cilindrische weerstandsthermometers *Pb*₁ en *Pb*₂ moesten ter besparing van ruimte om de staaf heen worden gemonteerd, zodanig dat de as van de cylinders met die van de staaf samenviel. Ieder hol cilindertje werd op één plaats aan de staaf gesoldeerd. Twee zeer dunne fiberschijfjes, om *W* aangebracht, dienden ter centrering.

De uitwendige diameter van de bus *V* bedroeg 11 mm, de inwendige 10 mm. Het cryostaatglas had een uitwendige diameter van 16 mm, zodat de poolschoenen een afstand van 17 mm konden hebben. Deze speling van 1 mm moest worden aangehouden wegens het naar elkaar trekken van de poolschoenen bij grote veldsterkten door de doorbuiging van het juk van de magneet.

Bovendien wensten we de cryostaat te kunnen draaien tussen de poolschoenen om de anisotropie van de warmte weerstand van wolframkristallen te meten. De hoogst bereikte veldsterkte bij een magneetstroom van 450 A bedroeg 36.27 kO.

Helaas verminderde in de loop van een meetdag de magneetstroom, tengevolge van de spanningsvermindering van de batterijen en van de toename van de weerstand van regelweerstand en magneet door de warmteontwikkeling in deze, doch deze vermindering was zo gelijkmatig en continu, dat we er de voorkeur aan gaven de magneetstroom op gezette tijden af te lezen in plaats van telkenmale bij een calibratie- of meetpunt het magneetveld op dezelfde sterkte te brengen, hetgeen een moeilijke en tijdrovende werkwijze was.

6. *Constructie van de weerstandsthermometers.* Een dunwandig koperen busje met een diameter van 5 mm en een lengte van 12 tot 15 mm, werd, na-

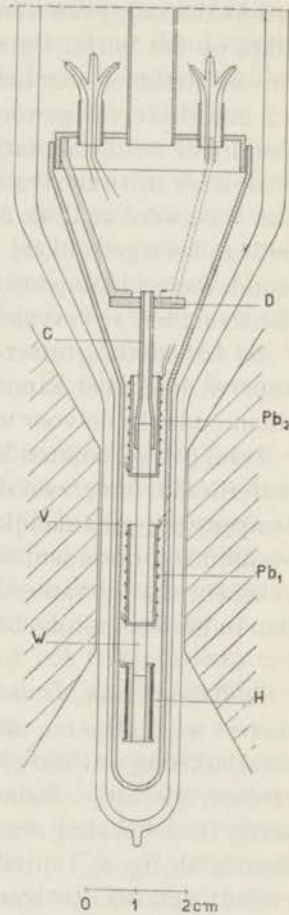


Fig. 5. Toestel IV.

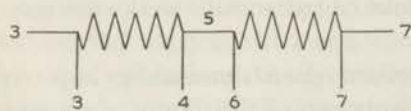
dat aan de bodem een koperen staafje was aangebracht, gedompeld in een sterk verdunde bakelietoplossing. Een uiterst dunne laag van de oplossing bleef achter. Nadat dit busje dagenlang was gedroogd boven een kleine Bunsenvlam of boven een radiator van de centrale verwarming, wonden wij een looddraad, even van tevoren met goudvernis bestreken, van 0.07 mm dikte op het busje. Deze draad plakte zodoende stevig op de bakelietlaag. Om de uiteinden van het busje waren twee geïsoleerde koperen draden van 0.2 mm dikte vastgeworpd, welke op één plaats blank waren gemaakt. De looddraad werd dan aan deze blanke plaatsen met tin gesoldeerd en was dan voorzien van twee stroom- en potentiaaldraden. Omdat de bakelietlaag zo dun was, werd vaak de overigens uiterst breekbare looddraad door de bakelietlaag heen getrokken, zodat sluiting tussen looddraad en koperen bus ontstond. Pas na het opdoen van veel ervaring slaagden wij erin bruikbare loodthermometers te vervaardigen.

De bakelietlaag moet dun zijn, omdat het lood de temperatuur van de koperen bus moet aannemen, en er dus een goed warmtecontact moet bestaan ondanks de voor warmte slecht doorgankelijke bakelietlaag.

Lood (wij gebruikten Kahlbaumlood in dit geval) is de aangewezen thermometerdraad, aangezien de weerstand, althans boven 14°K, vrij sterk van de temperatuur afhankelijk is en voor spanningen, die bij deze constructie onvermijdelijk optreden, weinig gevoelig. De lengte van de looddraad werd zo gekozen, dat bij kamertemperatuur de weerstand ongeveer 6Ω bedroeg en dan in het waterstofgebied 0.5Ω was.

7. *Gebruik van de loodthermometers.* De weerstand van de loodthermometers werd gemeten met behulp van een Diesselhorst compensatiebank. In de schakeling was een gevoelige Zernike galvanometer opgenomen. De meetstroom, die altijd kleiner dan 0.5 mA was, doorliep beide thermometers in serie. De schakeling was als hiernaast aangegeven (voor de nummering der draden zie fig. 3). De toeleidingsdraden van constantaan waren 100 mm lang en 0.25 mm dik. De warmte weerstand van deze draden is een factor 10^4 tot 10^5 groter dan die van de meetstaaf. De warmteontwikkeling in iedere thermometer bedroeg minder dan 1.25×10^{-7} watt, die in de twee stroomdraden 3×10^{-6} watt. De gebruikte warmtestroom was steeds van de orde van 10^{-7} watt, zodat de parasitaire warmteontwikkeling te verwaarlozen was.

Om de invloed van deze warmteontwikkeling en die van de warmtegeleiding door de constantaandraden na te gaan hebben we eens alle draden dubbel zo lang genomen. De metingen gaven binnen de meetnauwkeurigheid dezelfde warmte weerstanden.



De stroomdraad 3, de potentiaaldraden 3, 4, 6 en 7 moesten geïsoleerd uit het toestel worden gevoerd. De stroomdraad 7 werd aan de wand van het toestel zelf

aangesloten. In totaal moesten dus vijf draden plus de stroomtoevoer van het verwarmingslichaam (nummer 2) geïsoleerd uit het toestel worden gevoerd. De twee platinapootjes bezaten daarom ieder drie doorvoeren.

Dat het warmtecontact tussen de looddraad en het thermometerlichaam en tussen dit laatste en de staaf uitstekend was, bleek wel op de meetdagen, door de wijze waarop de schommelingen in de badtemperatuur (kookstoten, onvoldoende regelen van de dampdruk) bij de calibraties zich weerspiegelden in de weerstand van de looddraden.

De loodthermometers verliepen met de tijd en werden daarom elke meetdag gecalibreerd tegen een platinathermometer, die in de vloeistof in de cryostaat hing, of tegen de dampdruk van deze vloeistof, als in een magneetveld werd gemeten. De platinathermometer was geijkt tegen de standaardgas-thermometer van het Kamerlingh Onnes Laboratorium. Enkele malen is in het toestel heliumgas toegelaten om te controleren of de calibraties in vacuum en in een heliumatmosfeer dezelfde waarden opleverden. Inderdaad bleek zulks het geval te zijn, zodat het warmtecontact tussen looddraad en thermometerlichaam innig genoeg moet zijn geweest.

Wanneer in een magneetveld werd gemeten, gebeurden ook de calibraties in het magneetveld en wel omdat lood bij waterstoftemperaturen gevoelig is voor een magneetveld. De gehele meetdag bleef de magneet dus aanstaan.

De instelling van de stationnaire temperatuursverdeling had bij waterstoftemperaturen meestal binnen de minuut plaats, bij stikstoftemperaturen binnen een half uur. De weerstand van de loodthermometers werd dan meerdere malen om beurten gemeten, terwijl de dampdruk ook enige malen werd gemeten. Op deze wijze was het mogelijk de fout door de niet te vermijden schommelingen in de badtemperatuur te verminderen.

In het temperatuurgebied van vloeibare stikstof werden calibraties gedaan, bijv. bij 77, 73, 69 en 64°K en de weerstand van de loodthermometers werd grafisch als functie van de temperatuur uitgezet. De nauwkeurigheid in de bepaling van de temperatuur was dan 0,01°, die in $T_1 - T_0$ (ongeveer vier graden) dan 0,5%. In het waterstofgebied was de zo bereikte nauwkeurigheid in $T_1 - T_0$ op zijn best 1%. Dan behaalden wij grotere nauwkeurigheid door de weerstand van de looddraad als lineaire functie van de temperatuur te beschouwen, daarbij gebruik makend van de calibratiepunten bij 19 en 15°K. Met behulp van de andere vijf calibratiepunten bij 20.4, 18, 17, 16 en 14.4°K werd een afwijkingskromme ΔT als functie van de temperatuur T opgemaakt. De afwijkingskrommen voor beide thermometers waren vrijwel gelijkvormig. Als voorbeeld moge gelden, dat de waarden van de constanten a en b in $T = a.R + b$ op een meetdag bedroegen: $a_1 = 3.5851$; $b_1 = 9.206$; $a_0 = 3.6590$; $b_0 = 10.113$.

Het temperatuursverschil $T_1 - T_0$ bedroeg hoogstens één graad. De nauwkeurigheid in T_1 en T_0 was 0.002° en in $T_1 - T_0$ dus 0.4%. Daar de warme-

stroom op 0.5% nauwkeurig kon worden bepaald, is de warmteweerstand w berekend uit $w = (T_1 - T_0)/i$ bij benadering nauwkeurig op 1%.

Bezwaren, zoals V. d. L e e d e n¹⁾ ze beschrijft, als te lange insteltijd, het „nakrimpen” van de aanwijzing en het optreden van grote thermokrachten, zijn bij zorgvuldige constructie absoluut te ondervangen.

8. *Bepaling van de elektrische weerstand.* Bij de metingen aan wolfram was het van belang ook de elektrische weerstand te bepalen. Na opheffing van het vacuum en nadat de bus V van het toestel (zie figuren 4 en 5) was weggenomen, werden een stroomtoevoer- en een stroomafvoerdraad aan het verkoperde boven- en ondereinde van het wolframkristal gesoldeerd en twee potentiaaldraden aan de weerstandsthermometers Pb_1 en Pb_2 . Zodoende werden de elektrische en warmteweerstanden gemeten tussen dezelfde punten en in dezelfde standen ten opzichte van het magneetveld.

De elektrische weerstand werd gemeten met behulp van een compensatiebank van Diesselhorst, voorzien van een gevoelige Zernike galvanometer. De relatieve nauwkeurigheid bij de bepaling van weerstanden van de orde van 0.001Ω bedroeg zeker 1%.

Wolframkristallen als de onderhavige hadden een grote doorsnede (2.5 mm^2) en daar de afstand tussen de twee middelste contacten meestal ongeveer 2 cm bedroeg, was de weerstand bij kamertemperatuur van de orde van 0.001Ω . In vloeibare waterstof daalden deze weerstanden tot $10^{-6} \Omega$. De dan bereikte nauwkeurigheid bedraagt niet meer dan 2%.

Om niet genoodzaakt te zijn al te grote meetstromen te gebruiken, dienden we bij de bepaling van deze zeer kleine weerstanden met uitslagen te meten zoals gebruikelijk is op het Kamerlingh Onnes Laboratorium bij de bepaling van de kleine rest- en overgangsweerstanden van supergeleiders.

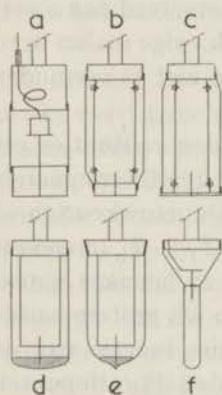


Fig. 6.

9. *Recapitulatie.* De ontwikkeling van het toestel tot het meten van warmteweerstanden is in fig. 6 kort samengevat. B r e m m e r gebruikte het toestel a met gasthermometer en losse bodem, B i e r m a s z de toestellen b , c en d , resp. met verbonden bodem en deksel met boven- en ondernaad, met twee

bovennaden en tenslotte met één naad en kwikcontact onderin.

Voor de metingen aan de staalsoorten gebruikten wij toestel a en c en voor die aan wolframkristallen e , e en f . In tegenstelling tot de andere vijf toestellen loopt in dit laatste toestel de warmtestroom van beneden naar boven.

1) Leeden, P. van der, Proefschrift Leiden blz. 79.

HOOFDSTUK II

THEORETISCHE BESCHOUWINGEN

1. *Inleiding.* Het is noodzakelijk, bij de behandeling van de problemen van de warmtegeleiding door vaste stoffen, onderscheid te maken tussen warmtegeleiding door isolatoren en door geleiders.

Bij isolatoren vindt warmtegeleiding plaats door middel van het rooster, terwijl bij geleiders de warmte zowel door de vrije electronen als door het rooster wordt overgebracht. Als λ_g de roostergeleiding en λ_e de geleiding door de electronen voorstelt, mogen we schrijven

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_g.$$

We veronderstellen verder als bekend, dat het warmtegeleidingsvermogen door de electronen in nauw verband staat met het electricch geleidingsvermogen van een metaal, zoals bijv. door de wet van Wiedemann-Franz-Lorentz wordt uitgedrukt. Door de aanwezigheid van vrije electronen in een geleider is er een extra verstrooiing van roostergolven, welk effect in een isolator ontbreekt. Bij zuivere metalen, waaronder we om de gedachten te bepalen zullen verstaan metalen met verontreinigingen minder dan 0.1%, wordt enerzijds de geleiding door het rooster door deze extra verstrooiing gereduceerd, terwijl anderzijds de geleiding door vrije electronen zeer groot is. Hierdoor speelt de laatste vrijwel steeds een overheersende rol. Bij onzuivere metalen en legeringen dragen beide mechanismen tot de warmtegeleiding bij.

In de paragrafen 2, 3 en 4 van dit hoofdstuk zullen we de geleiding door het rooster bespreken; in de paragraaf 5 de geleiding door vrije electronen, in paragraaf 6 de verandering van de constante van Wiedemann-Franz-Lorentz met de temperatuur en de zuiverheid, hierom later „parameter” genoemd. In paragraaf 7 en 8 wordt resp. de invloed van een magneetveld op de geleiding volgens de behandeling door *Wilson* en *Sondheimer* en volgens de behandeling door *Kohler* weergegeven. In paragraaf 8 komt ook het zgn. Kohler-diagram ter sprake. Paragraaf 9 behandelt de bepaling van λ_g in een geleider.

In het vervolg zullen we vaak spreken over de warmteweerstand, gedefinieerd als het omgekeerde van het warmtegeleidingsvermogen.

2. *Roostergeleiding.* Wanneer in de bewegingsvergelijkingen van de punten van een volkomen regelmatig rooster geen anharmonische termen voorkomen,

zal er geen warmteweerstand zijn. Het voorkomen van anharmonische termen en van verontreinigingen of andere onregelmatigheden in het rooster maakt het mogelijk, dat er verstrooiing der roostergolven kan optreden en er warmteweerstand is.

Peierls¹⁾ analyseerde twee processen, waaraan de quanta der roostergolven, phononen genoemd, kunnen deelnemen.

Het eerste proces bestaat uit vereniging van twee phononen tot één phonon en het omgekeerde daarvan. Dit proces levert geen bijdrage tot de warmteweerstand op. Immers er geldt:

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$$

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$$

als ω_1 , ω_2 en ω_3 de cirkelfrequentie van de roostergolven voorstellen en \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 en \mathbf{k}_3 de golfvectoren. Energie en repetentie blijven behouden. Wel bevordert dit proces het tot stand komen van temperatuurevenwicht.

Het tweede proces is het zgn. „Umklapp-proces”, dat veelal de warmtegeleiding domineert. Twee phononen botsen en verenigen zich tot één phonon, dat echter in tegengestelde richting loopt aan die uit het eerste proces. Als \mathbf{g} een vector is van het reciproke rooster ($\mathbf{g} = 2\pi/a$ en a is de roosterconstante in die richting), dan:

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$$

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{g}$$

Als de phononen in geval van temperatuurevenwicht aan een verdelingsfunctie $N_i^0(\mathbf{k})$ gehoorzamen (i heeft betrekking op de polarisatietoestand) en wanneer er een temperatuurgradient grad T wordt onderhouden, moet men de nieuwe verdelingsfunctie $N_i(\mathbf{k})$ berekenen uit een Boltzmann-vergelijking.

Stelt \mathbf{i}_w de warmtestroom voor nodig om de temperatuurgradient grad T te onderhouden, dan is

$$\mathbf{i}_w = \sum_i \int N_i(\mathbf{k}) \cdot \hbar\omega \cdot u_i(\mathbf{k}) \cdot g(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k} \quad (1)$$

\sum_i is een sommatie over alle polarisatietoestanden, $g(\mathbf{k})$ is de dichtheid van toestanden in de k -ruimte.

Anderzijds is

$$i_w = \lambda \text{ grad } T \text{ (definitie van } \lambda) \quad (2)$$

Uit (1) en (2) kan men nu λ berekenen. De voorwaarden daarvoor zijn, dat men de nieuwe verdelingsfunctie heeft kunnen berekenen of erin is geslaagd een benaderingsrekening daartoe uit te voeren en verder, dat men weet hoe de u 's van grad T afhangen. Dit laatste wordt bepaald door relaxatietijden

1) Peierls, R., Ann. Physik **3** (1929) 1055; **4** (1930) 121; **5** (1930) 244; **12** (1932) 154.

$\tau_i(\mathbf{k})$, of hiermede equivalente vrije weglengten $l_i(\mathbf{k})$, welke met elkaar zijn verbonden door (3)

$$l_i(\mathbf{k}) = \tau_i(\mathbf{k}) \cdot u_i(\mathbf{k}) \quad (3)$$

Als $c_i(\mathbf{k})$ de bijdrage tot de soortelijke warmte door de phononen met golfgetal k en polarisatietoestand i voorstelt, gegeven door:

$$c_i(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \omega^2 / k T^2}{(e^{\hbar \omega / k T} - 1) (1 - e^{-\hbar \omega / k T})} \quad (4)$$

dan:

$$\lambda_g = \frac{1}{3} \sum_i \int l_i(\mathbf{k}) \cdot u_i(\mathbf{k}) \cdot c_i(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k} \quad (5)$$

Klemens¹⁾ heeft bewezen, dat als l en u onafhankelijk van \mathbf{k} zijn, uit (5) volgt:

$$\lambda_g = \frac{1}{3} \bar{l} \cdot u \cdot C. \quad (6)$$

een formule, die identiek is met die voor de warmtegeleiding in gassen volgens de elementaire gastheorie.

3. *Verschillende bijdragen tot de roosterweerstand.* M a k i n s o n²⁾ in het bijzonder heeft een overzichtelijke samenvatting van de theorie gegeven. Hij beschouwt vier oorzaken voor de verstrooiing van de roostergolven. Deze zijn:

- a) vereniging en splitsing van roostergolven (o.a. de Umklapp-processen);
- b) verstrooiing van roostergolven aan de begrenzingen;
- c) verstrooiing van roostergolven door de onzuiverheden, dus vreemde atomen, roosterfouten en andere onregelmatigheden;
- d) verstrooiing van roostergolven door de mozaekstructuur.

K l e m e n s¹⁾ heeft in de laatste tijd deze vier oorzaken nader beschouwd.

ad a). Bij het Umklapp-proces moet tenminste één van de deelnemende phononen een frequentie hebben gelijk of groter dan $\frac{1}{2} \omega_{\max}$ (ω_{\max} = de maximale frequentie van het phononenspectrum). De waarschijnlijkheid, dat een Umklapp-proces plaatsvindt, is evenredig met $1/l_{\text{umk}}$.

Nu is (zie P e i e r l s)

$$\frac{1}{l_{\text{umk}}} \sim k^2 \cdot e^{-\theta/2T} \quad \theta = \text{Debye temperatuur bepaald uit de soortelijke warmte bij lage temperatuur.}$$

of

$$l_{\text{umk}} \sim k^{-2} \cdot e^{\theta/2T} \quad (7)$$

1) K l e m e n s, P. G., Proc. roy. Soc. A **208** (1951) 108.

2) M a k i n s o n, R. E. B., Proc. Cambr. phil. Soc. **34** (1938) 474.

In het gebied van lage temperaturen ($T < 0.1 \theta$) is de soortelijke warmte evenredig met T^3 .

Uit formule (6) volgt dan:

$$\lambda_{\text{umk}} \sim \overline{k^{-2}} \cdot e^{\theta/2T} \cdot T^3 \sim T \cdot e^{\theta/2T} \quad (8)$$

ad b). Casimir¹⁾ heeft naar aanleiding van het vormeffect, door De Haas en Biermasz gevonden bij de metingen van het warmtegeleidingsvermogen van isolatoren bij lage temperaturen²⁾, de invloed van de begrenzingen op de warmtegeleiding geschat. Hij volgt het voorbeeld van Debije en stelt het staafje, dat de warmte geleidt, voor als een holle cylindervormige buis (straal = R) met een oneindig dunne wand, die de warmtegolven diffuus terugkaatst. Wanneer deze holle buis twee iets in temperatuur verschillende ruimten, gevuld met straling, verbindt, volgt uit de berekening van Casimir voor de afhankelijkheid van het specifieke geleidingsvermogen van de absolute temperatuur:

$$\lambda_b = 1.44 RT^3.$$

Is het kristal vierkant, dan moet men R vervangen door $0.56 d$ (de zijde van het vierkant = d).

De afname van het warmtegeleidingsvermogen λ_b bij lagere temperatuur vindt zijn oorzaak daarin, dat de vrije weglengte van de elastische golven van de orde van de afmetingen van de doorsnede der staafjes wordt. De vrije weglengte bij een bepaalde temperatuur stijgt met de Debije-temperatuur; naarmate het staafje dunner wordt, nadert de vrije weglengte tot de grootte der afmetingen van de doorsnede en wordt de invloed van dit effect groter bij lage temperatuur.

ad c) en d). Als alleen de verstrooiing der warmtegolven door onzuiverheden (effect c) of door mozaïekstructuur (effect d) de warmtegeleiding zouden belemmeren, volgt uit de theorie:

$$l_{\text{imp}} \sim k^{-4} \text{ (wet van Rayleigh); } \quad l_{\text{moz}} \sim k^{-2} \text{ (Pomeranchuk }^3))$$

en dus in het gebied $T < 0.1 \theta$, waar geldt $C \sim T^3$

$$\lambda_{\text{imp}} \sim \overline{k^{-4}} \cdot T^3 \sim \frac{1}{T} \quad (10)$$

$$\lambda_{\text{moz}} \sim \overline{k^{-2}} \cdot T^3 \sim T. \quad (11)$$

Klomens heeft aangetoond, dat als de warmteweerstand tengevolge van de begrenzingen kleiner is dan die tengevolge van het Umklapp-proces

1) Casimir, H. B. G., Commun. Suppl. No. 85b.

2) De Haas, W. J. en Biermasz, Th., Commun. No. 253b.

3) Pomeranchuk, I., Phys. Rev. **60** (1941) 820; J. Phys. U.S.S.R. **4** (1941) 357; **6** (1942) 237

en deze twee processen de enige zouden zijn, die de warmtegeleiding zouden belemmeren, men voor de warmteweerstand $1/\lambda_g$ kan schrijven, als weer $T < 0.1 \theta$

$$\frac{1}{\lambda_g} = \frac{1}{B'RT^3} + \frac{1}{AT} \cdot e^{-\theta/2T} \quad (12)$$

en dat daarbij B' een constante is kleiner dan 1.44, met andere woorden, dat de bijdrage van de invloed der begrenzingen tot de totale weerstand groter is, dan volgt uit een eenvoudige optelling der weerstanden.

De kromme, die in het laatstbesproken geval de warmteweerstand van een kristal als functie van de temperatuur voorstelt, zal een minimum vertonen, dat lager ligt naarmate de doorsnede van het kristalstaafje groter is (zie fig. 7).

De totale weerstand van een kristal zal in het algemeen dus vier termen bevatten: één afkomstig van het Umklapp-proces, één afkomstig van de invloed der begrenzingen, één afkomstig van de onzuiverheden en één afkomstig van de mozaïekstructuur.

De weerstanden bij lage temperatuur in de genoemde volgorde zijn:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{umk}}} \sim \frac{1}{T} \cdot e^{-\theta/2T}$$

$$\frac{1}{\lambda_b} \sim \frac{1}{RT^3}$$

$$\frac{1}{\lambda_{\text{imp}}} \sim T$$

$$\frac{1}{\lambda_{\text{moz}}} \sim \frac{1}{T}$$

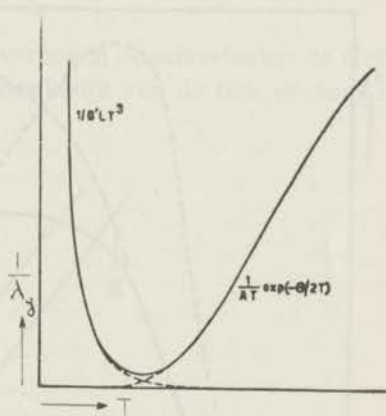


Fig. 7.

Het eerstgenoemde effect is bij zeer lage temperatuur te verwaarlozen, zodat de roosterweerstand $1/\lambda_g$ is voor te stellen door:

$$\frac{1}{\lambda_g} = \frac{A}{T^3} + BT + \frac{C}{T} \quad (13)$$

4. *Verstrooiing van roostergolven door electronen.* Sommerfeld en Bethe¹⁾ en Wilson²⁾ en Makinson hebben de weerstand $1/\lambda_{ge}$ veroorzaakt door verstrooiing van de roostergolven aan de electronen

1) Sommerfeld, A. en Bethe, H., Handbuch der Physik (2) 24 (1934) 545.

2) Wilson, A. H., Proc. Cambr. Phil. Soc. 33 (1937) 371.

berekend. Zij vonden daarvoor:

$$\lambda_{ge} = G \cdot (T/\theta)^2 \cdot J_3(\theta/T)$$

waarin

$$J_3(\theta/T) = \int_0^{\theta/T} \frac{z^3 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \quad \text{en} \quad G = \frac{k^3 h^2 \theta^2 M}{2\pi^2 m^2 a^3 C_j^2}$$

M = massa van een atoom

m = effectieve massa van de electronen

a = roosterconstante.

Makinson neemt ter vereenvoudiging aan, dat $C_j^2 = \frac{1}{3} C^2$ waarin C een wisselwerkingsconstante is. Stilzwijgend wordt dus verondersteld, dat de longitudinale en transversale golven op dezelfde wijze met de electronen wisselwerken.

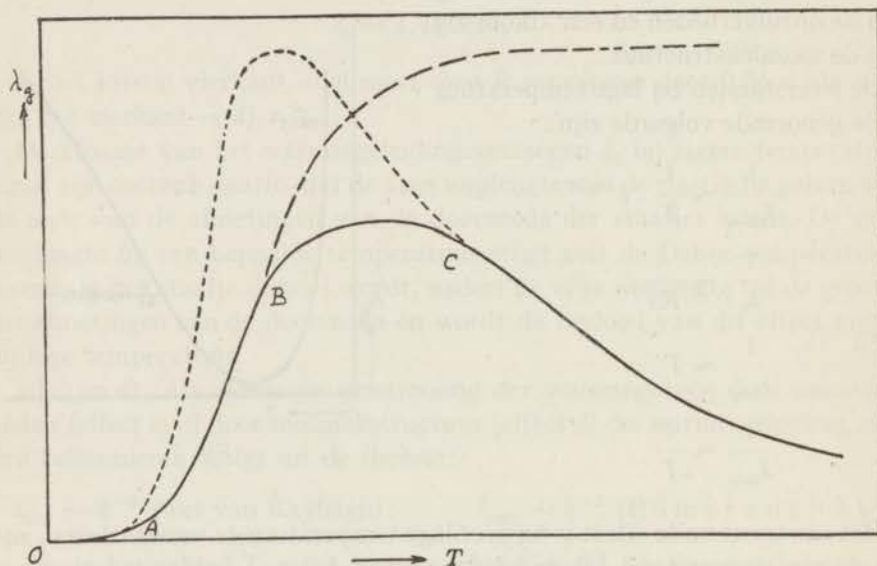


Fig. 8. Het algemene theoretische verloop van λ_g , - - - - - voor een isolator, - · - · - voor een metaal, als electronen alleen de roostergolven strooiden.

G kan men bepalen uit het elektrisch geleidingsvermogen σ bij hoge temperaturen ($T > \theta$). Dan is nl.

$$G = \frac{27 L_{S_0} \sigma T}{4\pi^2 n_a^2}$$

Hierin is n_a het aantal vrije electronen per atoom en L_{S_0} de parameter van Wiedemann-Franz-Lorentz, gedefinieerd als $L = R/wT = \lambda_g/\sigma T$, welke vol-

gens de klassieke theorie de waarde 1.65×10^{-8} (volt/graad)² en volgens de quantummechanica (S o m m e r f e l d) de waarde 2.45×10^{-8} (volt/graad)² heeft.

Voor een metaal treedt dus in de roosterweerstand nog een term $\sim 1/T^2$ op, zodat het verloop van λ_g met de temperatuur is als in fig. 8; bij de laagste temperatuur (van O tot A) overweegt de term met T^3 , bij hogere temperatuur (van A naar B) is de invloed van de term met T^2 het grootst, van B tot C treedt de invloed van de onzuiverheden op de voorgrond, terwijl bij nog hogere temperaturen de Umklapp-processen domineren.

Zou men de λ_g van een metaal willen meten, dan moet men onzuiverheden toevoegen of in sterke magnetevelden meten.

5. *Geleiding door electronen.* Hier treden twee processen op:

a) verstrooiing van de electronen tengevolge van de aanwezigheid van vreemde atomen en roosterfouten op kleine schaal;

b) verstrooiing van de electronen door de trillingen van de roosterpunten tengevolge van de warmtebeweging.

ad a). Volgens de regel van Matthiessen verhogen onzuiverheden de elektrische weerstand met een bedrag, dat onafhankelijk van de temperatuur is (zie fig. 9).

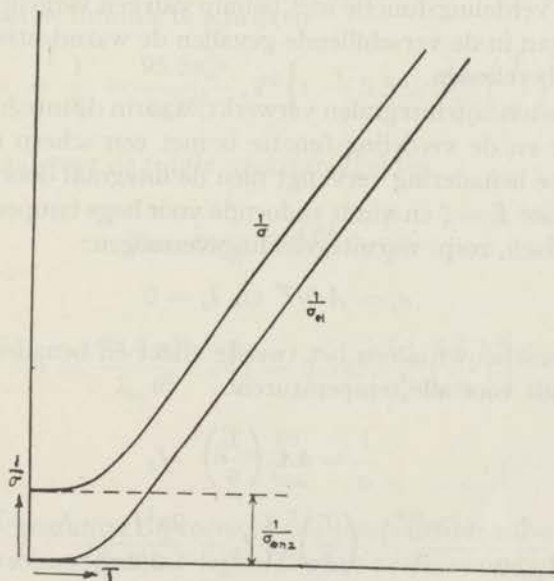


Fig. 9.

Deze regel gaat tamelijk goed op (zie P. v. d. L e e d e n, proefschrift).

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_e} + \frac{1}{\sigma_{onz}}$$

Deze laatste term is de zgn. restweerstand $\varrho_0 = 1/\sigma_{\text{onz}}$.

De warmteweerstand veroorzaakt door de verstrooiing van de electronen aan de onzuiverheden $1/\lambda_{\text{onz}}$ blijkt samen te hangen met ϱ_0 als

$$\frac{1}{\lambda_{\text{onz}}} = \frac{1}{\sigma_{\text{onz}} L_{\text{So}} T} = \frac{\varrho_0}{L_{\text{So}} T} = \frac{\beta}{T}$$

De warmteweerstand is de som van de weerstanden afkomstig van de effecten a en b en zal dus te schrijven zijn:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_e} + \frac{\beta}{T}$$

ad b). Ter berekening van het tweede effect gaat men als volgt te werk: een vrij electronengas ($E = \hbar^2 k^2 / 2m$) gehoorzaamt bij temperatureevenwicht de Fermi-verdelingswet:

$$f^0(k) = \frac{1}{e^{kT} + 1} \quad (14)$$

Wanneer er een temperatuurgradient of potentiaalverval bestaat, berekent men de nieuwe verdelingsfunctie met behulp van een vergelijking van Boltzmann en kan dan in de verschillende gevallen de warmtestroom en de elektrische stroom berekenen.

In de uitkomsten zijn integralen verwerkt, waarin de integrand een functie van de energie en de verdelingsfunctie is met een scherp maximum voor $E = \zeta$. In eerste benadering vervangt men de integraal door de waarde van de integrand voor $E = \zeta$ en vindt zodoende voor hoge temperaturen ($T > \theta$), voor het electrisch, resp. warmtegeleidingsvermogen:

$$\sigma_e = A \theta / T \quad \text{en} \quad \lambda_e = 0$$

Wilson beschouwt alleen het tweede effect en benadert de integralen verder. Hij vindt voor alle temperaturen:

$$\frac{1}{\sigma} = 4A \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^5 \cdot J_5 \quad (15)$$

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{A}{L_{\text{So}} \cdot \theta} \frac{6(2n_a^2)^{1/3}}{\pi^2} \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \cdot \left\{ J_5 + \frac{2\pi^2 J_5 - J_7}{3(2n_a^2)^{1/3}} \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \right\} \quad (16)$$

$$J_n \left(\frac{\theta}{T}\right) = \int_0^{\theta/T} \frac{z^n dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}$$

Wilson en Makinson onderscheiden twee gevallen, die van lage en die van hoge temperaturen, waarvoor een benaderde waarde van J_n is te geven.

Als $T \gg \theta$, dan

$$J_n \rightarrow \frac{1}{n-1} \cdot \left(\frac{\theta}{T}\right)^{n-1}$$

zodat

$$R_{\text{spec}} = \frac{1}{\sigma} \sim A \frac{T}{\theta} \quad (17)$$

$$w_e = \frac{1}{\lambda_e} \sim \frac{A}{L_{\text{So}} \theta} = \text{constant} \quad (18)$$

Als $T \rightarrow 0$, dan

$$J_n \rightarrow c_n = n! \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^n}$$

$$R_{\text{spec}} = \frac{1}{\sigma} = 4 c_5 A \left(\frac{T}{\theta}\right)^5 \quad (19)$$

$$w_e = \frac{1}{\lambda_e} = \frac{A}{L_{\text{So}} \cdot \theta} \cdot \frac{6(2n_a^2)^{1/3}}{\pi^2} \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \left\{ c_5 + \frac{2\pi^2 c_5 - c_7}{3(2n_a^2)^{1/3}} \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \right\} \quad (20)$$

Stellen we het warmtegeleidingsvermogen bij hoge temperatuur voor door λ_{∞} , dan is de laatste formule te schrijven

$$w_e = \frac{1}{\lambda_e} = \frac{95.3 n_a^{2/3}}{\lambda_{\infty} \theta^2} \cdot T^2 \left\{ 1 - 5.593 \frac{\lambda_{\infty}}{n_a^{2/3}} \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \right\} \quad (21)$$

Voor $T \ll \theta$ zal voor de totale weerstand gelden

$$w_{\text{spec}} = \frac{1}{\lambda} = aT^2 + \frac{\beta}{T} \quad (22)$$

waarin

$$a = \frac{95.3 n_a^{2/3}}{\lambda_{\infty} \theta^2} \cdot \left\{ 1 - 5.593 \frac{\lambda_{\infty}}{n_a^{2/3}} \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \right\}$$

$$\beta = \frac{\varrho_0}{L_{\text{So}}}$$

a is dus geen constante. Bij toenemende temperatuur zal a kleiner moeten worden en de kromme van wT tegen T^3 naar de T^3 -as ombuigen. Bovendien zullen de raaklijnen aan de krommen bij $T = 0$ niet geheel evenwijdig zijn bij verschillende verontreinigingen in eenzelfde metaal: grotere onzuiverheid maakt λ_{∞} kleiner. De onzuiverheid beïnvloedt de helling van de krommen; de weerstand van het ideale kristal en die veroorzaakt door de onzuiverheid zullen zodoende niet te scheiden zijn. De regel van Matthiessen kan slechts in eerste benadering opgaan.

Sondheimer heeft de numerieke waarden van J_5 en J_7 voor vele waarden van T/θ berekend. Daaruit schatten Olsen en Rosenberg¹⁾ de afwijking van de lineariteit van wT tegen T^3 : bij $T = \theta/8$ is deze 10% voor een ideaal kristal en reeds 33% voor een kristal met een verontreiniging van ongeveer 0.1%.

Kroll²⁾ heeft afgezien van het oplossen ener ingewikkelde integraalvergelijking voor de verdelingsfunctie van de snelheden der geleidingslectronen, uitgaande van het model met quasi-vrije electronen. Hij transformeert deze integraalvergelijking in een oneindig stelsel lineaire vergelijkingen en benadert de oplossingen door van de oneindige determinanten enkele rijen en kolommen te gebruiken.

Kohler³⁾ heeft de verdelingsfunctie in een machtreeks ontwikkeld en berekent de coëfficiënten door variatierekening. Hij volgt daarbij een methode door Enskog voor de eerste maal in de gastheorie toegepast. Kohler vindt in tweede benadering voor alle temperaturen geldig:

$$\frac{w(T)}{w(\infty)} = 4 \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 \cdot \left[J_5 \left(\frac{\theta}{T}\right) \left\{ 1 + \frac{3}{2^{2/3} \pi^2} \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \right\} - \frac{1}{2\pi^2} \cdot J_7 \left(\frac{\theta}{T}\right) \right]. \quad (23)$$

Als $T \gg \theta$:

$$\frac{w(T)}{w(\infty)} = 1 + \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \left[\frac{3}{2^{2/3} \pi^2} - \frac{1}{3\pi^2} - \frac{1}{18} \right] \quad (24)$$

Als $T \ll \theta$:

$$\frac{w(T)}{w(\infty)} = \frac{3 \cdot 2^{4/3}}{\pi^2} \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \cdot J_5(\infty) \quad (25)$$

Kroll heeft voor lage temperaturen formule (25) reeds gegeven. Wilson heeft de formules (24) en (25) afgeleid en daaruit (23) als interpolatieformule verkregen.

Sondheimer⁴⁾ heeft een nauwkeuriger behandeling van het probleem gegeven, geldig voor alle temperaturen door de methoden van Kroll en Kohler te combineren. Hij komt tot:

$$\lambda = \lambda_M + F(\lambda_e, \lambda_{onz}) \quad (26)$$

waarin λ_M = geleidingsvermogen gegeven door formule (22), en

$$\frac{1}{\lambda_e} = aT^2 \text{ en } \frac{1}{\lambda_{onz}} = \frac{\beta}{T}.$$

1) Olsen, J. L. en Rosenberg, H. M., Adv. in Physics (2) 5 (1953) 28.

2) Kroll, W., Z. Phys. 80 (1933) 50; 81 (1933) 425; Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo 34 (1938) 194.

3) Kohler, M., Z. Phys. 125 (1949) 679.

4) Sondheimer, E. H., Proc. roy. Soc. A 203 (1950) 75; Proc. phys. Soc. A 65 (1952) 561 en 562.

F is een correctieterm, steeds positief, uit te drukken in termen van de determinant van het stelsel lineaire vergelijkingen en te berekenen in hogere benadering door meer rijen en kolommen te gebruiken. S o n d h e i m e r vindt, dat λ uit M a k i n s o n 's resultaten volgend, 25% te klein is bij lage temperatuur. Omdat F afhangt van λ_e en λ_{onz} , is de regel van Matthiessen niet streng geldig. De numerieke factor 95.3 in a zou 71.7 moeten zijn.

Kort geleden heeft K l e m e n s ¹⁾ aangetoond, dat de factor 95.3 in (28) moet worden vervangen door 16.1 en wel op de volgende gronden: de factor 95.3 volgt uit de theorie van M a k i n s o n en de nulde benadering van S o n d h e i m e r. Deze laatste neemt aan, dat de verdelingsfunctie van de electronen van de vorm is $f = f_0 - k \cdot c(\eta) \cdot \partial f_0 / \partial E$, waarin $c(\eta)$ een onbekende functie van $\eta = (E - \zeta) / T$ is. S o n d h e i m e r veronderstelt, dat $c(\eta)$ te schrijven is als een reeks van positieve machten van η . K l e m e n s toont aan, dat $c(\eta)$ een term evenredig met η en een term evenredig met $1/\eta^2$ moet bevatten. De numerieke factor in a wordt dan 16.1.

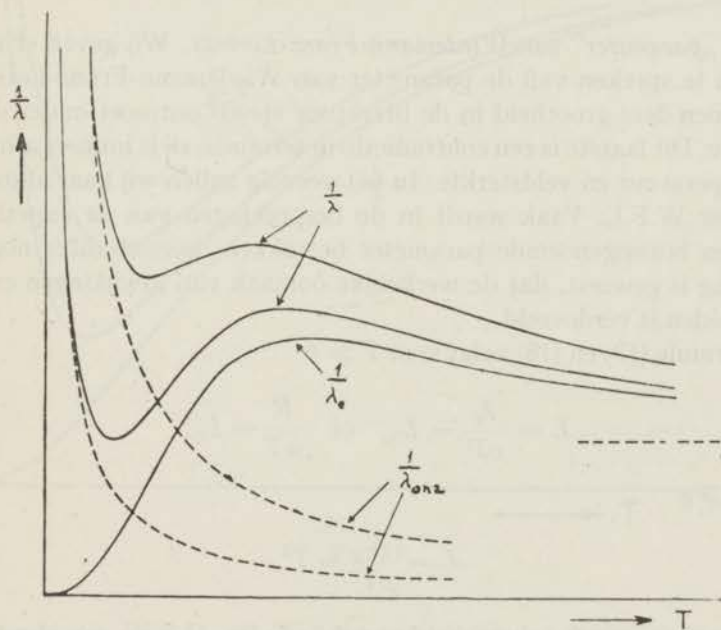


Fig. 10.

Dat dit onderwerp zeer moeilijk is en de theoretici in het stadium van proberen verkeren blijkt uit het feit, dat K l e m e n s in een „research note” in Proc. phys. Soc. ²⁾ het probleem weer anders aanpakt. Nu berekent hij de numerieke factor op 64.0.

1) K l e m e n s, P. G., nog te verschijnen (zie mededeling in Advances in Physics (2) 5 (1953) 35).

2) K l e m e n s, P. G., Proc. phys. Soc. A 67 (1954) 194.

Theoretisch is het verloop van de warmteweerstand als functie van de temperatuur over een uitgebreid temperatuurgebied voor twee verschillend zuivere staafjes af te lezen in fig. 10. De onderste kromme behoort bij het ideale kristal, de bovenste bij het onzuiverste. Het minimum en maximum zullen bij grote verontreinigingen geheel verdwijnen.

Vele experimentatoren (ref. 1 t/m 5, zie ook hoofdstukken III en IV van dit proefschrift voor Al, Fe en W) hebben een minimum gevonden, dat gemeenlijk tussen 3 en 20°K, soms evenwel tot bij 50°K ligt. Het maximum evenwel, dat volgens de theorie zou moeten liggen tussen 50 en 100°K is nooit gevonden, hoewel een speciaal onderzoek hiernaar is gedaan door B e r m a n en M a c D o n a l d ⁶⁾ aan natrium en koper.

De berekeningen van K r o l l zijn ook door U m e d a en Y a m a m o t o ⁷⁾ herzien. Zij hebben het voorkomen van het maximum als bij K r o l l gevonden. Ook S o n d h e i m e r vindt dit maximum, waarvan het voorkomen inhaerent moet zijn aan het gebruikte model.

6. De „parameter” van Wiedemann-Franz-Lorentz. Wij geven er de voorkeur aan te spreken van de parameter van Wiedemann-Franz-Lorentz, ofschoon men deze grootheid in de literatuur steeds ontmoet onder de naam constante. Dit laatste is een contradictio in terminis, zij is immers afhankelijk van temperatuur en veldsterkte. In het vervolg zullen wij haar afkorten tot parameter W.F.L. Vaak wordt in de besprekingen van de experimentele resultaten bovengenoemde parameter betrokken, hoewel zulks nogal eens aanleiding is geweest, dat de werkelijke oorzaak van afwijkingen en tegenstrijdigheden is verdoezeld.

Uit formule (17) en (18) volgt voor $T \gg \theta$

$$L = \frac{\lambda_e}{\sigma T} = L_{So} \quad \text{of} \quad \frac{R}{wT} = L_{So} \quad (29)$$

voor $T \ll \theta$

$$L = \frac{\lambda_e}{\sigma T} \sim T^2 \quad (30)$$

De temperatuurafhankelijkheid van L is in fig. 11 voor een absoluut zuiver, ideaal kristalrooster aangegeven als kromme I. In het geval van een

1) B r e m m e r, H., Proefschrift Leiden 1934.

2) R a d e m a k e r s, A., Proefschrift Leiden 1952.

3) A n d r e w s, F. A., W e b b e r, R. T. en S p o h r, D. A., Phys. Rev. **84** (1951) 994.

4) M e n d e l s s o h n, K. en R o s e n b e r g, H. M., Proc. phys. Soc. A **65** (1952) 385 en 388.

5) W h i t e, G. K., Proc. phys. Soc. A **66** (1953) 559, 844 en 1077; Aust. J. Phys. **6** (1953) 397.

6) B e r m a n, R. en M a c D o n a l d, D. K. C., Proc. roy. Soc. A **209** (1951) 368; **211** (1952) 122.

7) U m e d a, K. en Y a m a m o t o, T., J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. (2) **3** (1949) 249.

onzuiver metaalrooster, dus in alle voorkomende gevallen speelt bij lage temperatuur de term afkomstig van de onzuiverheid, namelijk β/T de voor- naamste rol, zodat $\lambda \sim T$.

Immers

$$\frac{\beta}{T} = \frac{1}{\sigma_{\text{onz}} \cdot L_{\text{So}} \cdot T} = \frac{1}{\lambda_{\text{onz}}} \approx \frac{1}{\lambda}$$

$$\frac{\rho_0}{wT} = \frac{\lambda}{\sigma_{\text{onz}} \cdot T} \approx \frac{\lambda_{\text{onz}}}{\sigma_{\text{onz}} \cdot T} = L_{\text{So}}$$

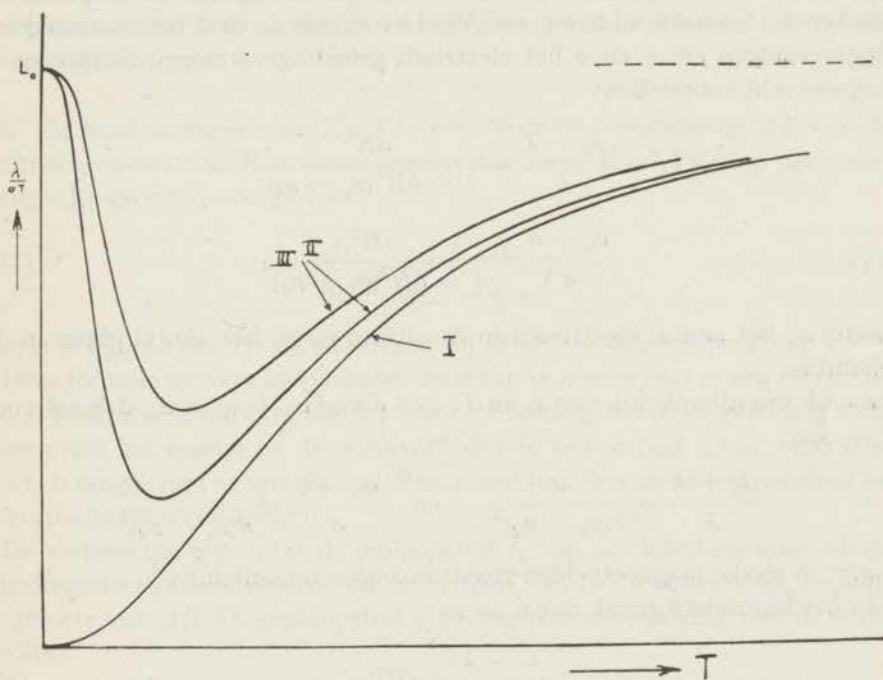


Fig. 11.

De parameter W.F.L. zal bij lage temperatuur tot de oorspronkelijke waarde L_{So} terugkeren, zodat de temperatuurafhankelijkheid van L zal zijn als krommen II en III aangeven.

L zal bij hoge en bij lage temperatuur tot L_{So} naderen en in het tussengelegen gebied een minimum hebben, dat bij grotere zuiverheid dieper wordt en naar lagere temperatuur verschuift.

7. *Invloed van een magneetveld op de geleiding.* Het eenvoudige quasi-vrije elektronenmodel van een metaal geeft geen verandering van de geleidings-

vermogens door een magneetveld. Sondheimer en Wilson¹⁾ hebben de theorie, zoals deze was ontwikkeld door Wilson en Makinson, toegepast op een ingewikkelder model. Zij veronderstellen, dat de geleidingselectronen twee overlappende banden bezetten, de d - en s -band, en dat er geen wisselwerking bestaat tussen de electronen uit de ene en uit de andere band. Zij berekenen de warmtestroom afzonderlijk voor elke band en tellen beide stromen op. Zelfs dit model geeft in longitudinale velden geen verandering in de geleidingsvermogens en is niet omvattend genoeg, omdat experimenteel in longitudinale velden wel afname van de geleidingsvermogens is gevonden.

Voor deze afname in afhankelijkheid van het transversale magneetveld berekenen Sondheimer en Wilson, als λ_0 en λ het warmtegeleidingsvermogen en σ_0 en σ het electrisch geleidingsvermogen zonder en in magneetveld voorstellen:

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda} = \frac{aH^2}{1 + bH^2(n_s - n_d)^2} \quad (31)$$

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma} = \frac{cH^2}{1 + dH^2(n_s - n_d)^2} \quad (31')$$

waarin n_s het aantal electronen in de s -band en n_d het aantal gaten in de d -band is.

a en b zijn afhankelijk van λ_0 en T , c en d van σ_0 . Is $n_s \neq n_d$, dan zal voor $H \rightarrow \infty$:

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda} = \frac{a}{b(n_s - n_d)^2} \quad \text{en} \quad \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma} = \frac{c}{d(n_s - n_d)^2}$$

m.a.w. in sterke magneetvelden treedt in λ en σ verzadiging op.

In het bijzondere geval, dat $n_s = n_d$:

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda} = aH^2 \quad (32)$$

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma} = cH^2 \quad (32')$$

Voor $H \rightarrow \infty$, zal $(\lambda_0 - \lambda)/\lambda \rightarrow \infty$ en $(\sigma_0 - \sigma)/\sigma \rightarrow \infty$ m.a.w. λ en σ zullen tot nul naderen in sterke velden.

De meermalen geuite veronderstelling, dat de warmtegeleiding door de electronen oneindig klein zal worden bij hoge veldsterkten, zou dus in het algemeen onjuist zijn.

Sondheimer en Wilson beredeneren, dat een magneetveld de

1) Sondheimer, E. H. en Wilson, A. H., Proc. roy. Soc. A **190** (1947) 435.

roostergeleiding niet beïnvloedt, wat dus een rechtvaardiging inhoudt van de toegepaste methode om het roostergeleidingsvermogen in metalen te bepalen door gebruik te maken van sterke magneetvelden (zie § 9).

Uit de resultaten van de berekeningen blijkt voor wat betreft de parameter W.F.L. voor de electronengeleiding het volgende (L_0 is de constante bij $H = 0$):

a) wanneer $n_s = n_d$, zal bij toenemende veldsterkte

1°. als $L_0 < L_{S_0}$, L toenemen tot $L_{S_0}^2/L_0$,

2°. als $L_0 > L_{S_0}$, L afnemen;

b) wanneer $n_s \neq n_d$, zal L met H toenemen als $L_0 < L_{S_0}$. Voor hoge veldsterkten is L weer gelijk aan L_0 , zodat de veldafhankelijkheid van L zal zijn eer toenemen tot een maximum en een asymptotisch afnemen tot de oorspronkelijke waarde.

8. De beschouwingen van Kohler¹⁾. Voor de verandering ΔR van de elektrische weerstand R in een magneetveld, heeft Kohler op phenomenologische gronden voorgesteld:

$$\frac{\Delta R}{R_{0,T}} = F\left(\frac{H}{R_{0,T}}\right) \quad (33)$$

Hierin is $R_{0,T}$ de elektrische weerstand bij $H = 0$ en een temperatuur T .

Deze formule maakte hij plausibel door aan te nemen, dat er een relaxatietijd τ_1 bestaat, die karakteristiek is voor de botsingen van de geleidingselectronen met het rooster en de onzuiverheden in een metaal. Deze relaxatietijd τ_1 is omgekeerd evenredig met R en is een functie van de temperatuur en de statische roosterstoringen.

De verhouding van τ_1 tot de omlooptijd τ_2 van de cirkelbeweging, die de geleidingselectronen uitvoeren onder invloed van het magneetveld, bepaalt de grootte van ΔR . De omlooptijd τ_2 is omgekeerd evenredig met de veldsterkte.

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} \sim \Delta R \quad \tau_1 \sim \frac{1}{R} \quad \therefore \quad \Delta R \sim \frac{H}{R}$$

Naarmate een metaal onzuiverder is, is de verhouding $R_{0,T}/R_{0,273}$ groter. Kohler zette de resultaten verkregen aan draden van één metaal van verschillende zuiverheid in een logaritmisch diagram uit, als abscis $\Delta R/R_{0,T}$,

als ordinaat
$$\frac{H}{R_{0,T}/R_{0,273}}$$

1) Kohler, M., Ann. Physik **32** (1938) 211; Phys. Z. **39** (1938) 9.

Experimenteel blijkt $\Delta R/R_{0,T}$ groter te worden met toenemende zuiverheid, m.a.w. als ook $H/R_{0,T}/R_{0,273}$ groter wordt.

Kohler kreeg voor verscheidene elementen, in het algemeen de evenwaardige, in het logaritmisch diagram bij benadering rechte lijnen.

Justi¹⁾ heeft vele experimentele resultaten van hemzelf en van anderen gerangschikt en een gewijzigde formule van Kohler gebruikt:

$$\frac{\Delta R}{R_{0,T}} = F\left(\frac{H}{R_{0,T}/R_{0,\theta}}\right) \quad (34)$$

Hij heeft de geleiders in acht klassen verdeeld. Verschillende elementen bleken in dit zgn. gereduceerde Kohler-diagram, met als abscis $\Delta R/R_{0,T}$ en als ordinaat $H/R_{0,T}/R_{0,\theta}$, dicht bij elkaar liggende lijnen op te leveren (zie hierover J. W. Blom, proefschrift Leiden 1952).

De verhouding $R_{0,T}/R_{0,273}$ is weinigzeggend voor een bepaald element in tegenstelling tot de verhouding $R_{0,T}/R_{0,\theta}$. Het is dan ook begrijpelijk, dat de tweede formule van Kohler indeling in klassen tot gevolg had.

Voor de afhankelijkheid der warmteweerstand w van een magnetisch veld heeft Kohler²⁾ een soortgelijke formule voorgesteld:

$$\frac{\Delta w}{w_{0,T}} = G\left(\frac{H}{w_{0,T} \cdot L_{S_0} \cdot T}\right) \quad (35)$$

Hij heeft deze formule toegepast op onze resultaten met een zeer zuiver wolfram enkelkristal (zie hoofdstuk IV, I-37) en verkeeg een monotoon stijgende kromme, waarop alle meetpunten voor verschillende temperaturen en veldsterkten lagen. Zelf hadden wij zonder theoretisch gefundeerde veronderstellingen een dergelijk resultaat verkregen, maar voor een tweede onzuiverder enkelkristal een andere kromme gevonden, wat geen verbazing behoeft te wekken. De oorzaken, dat men voor verschillende kristallen van één element niet dezelfde functie krijgt, kunnen drieërlei zijn, te weten:

- a) de invloed van de roostergeleiding;
- b) sterke anisotropie;
- c) sterke verontreinigingen.

De betrekking (35) leidt Kohler af uitgaande van de veronderstelling, dat ook voor de warmtestroom bij verdwijnend kleine elektrische stroom, ten gevolge van de botsingen der geleidingselectronen met het rooster, een relaxatietijd τ_3 bestaat.

1) Justi, E., Phys. Z. **41** (1940) 486.

2) Kohler, M., Naturwissenschaften **36** (1949) 186; Ann. Physik (6) **5** (1949) 181; (6) **6** (1949) 18.

Dan:

$$\frac{R_0}{w_0} = \frac{\tau_3}{\tau_1} \cdot T \cdot L_{s_0} \quad \text{of} \quad \frac{\tau_3}{\tau_1} = \frac{L}{L_{s_0}}$$

waarin L de parameter W.F.L. bij de temperatuur T is. Uit metingen blijkt, dat $L < L_{s_0}$ bij lagere temperaturen voor een geleider, dus dat $\tau_3 < \tau_1$. Ook neemt R sneller toe met het veld dan w . In verband met het laatste kunnen de functies F en G niet dezelfde zijn; wel zijn beide monotoon stijgend.

Kohler concludeert nog dat:

1°. $\Delta w/w_0$ groter is naarmate w_0 kleiner is; m.a.w. bij lagere temperatuur zal $\Delta w/w_0$ groter zijn. Juister zou zijn te concluderen, dat $\Delta w/w_0$ groter is, naarmate het product $w_0 T$ kleiner is;

2°. als $\Delta w/w_0 \sim H^2$ bij zwakke velden, dan is $\Delta w \sim T^{-2} w_0^{-1}$;

3°. als $\Delta w \sim H$, dan $\Delta w \sim T^{-1}$, dus is Δw dan onafhankelijk van w_0 .

Deze conclusies volgen uit het feit, dat G een monotoon stijgende functie van $H/w_0 T$ is.

Kohler¹⁾ heeft vervolgens de magnetische weerstandsverandering voor het tweebanden-model behandeld zonder speciale veronderstellingen over het stootmechanisme onder gebruikmaking van de methode van Enskog. De uitdrukkingen voor ΔR en Δw in transversaal magneetveld verkregen als benaderingen van de strenge rekenwijze stemmen overeen met die van Sondheimer en Wilson. Kohler merkt daarbij op, dat men dezelfde uitdrukkingen verkrijgt, als men met relaxatietijden van de electronen rekt, hetgeen een rechtvaardiging van deze rekening betekent.

Als eerste benadering van de algemene oplossing zou voor het warmtegeleidingsvermogen der electronen moeten gelden:

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta w}{w_{0,T}} = \frac{aH^2}{1 + bH^2(n_s - n_d)^2} \quad (36)$$

ofwel, omdat a en b functies van w_0 en T zijn:

$$\frac{\Delta w}{w_{0,T}} = G\left(\frac{H}{w_{0,T} \cdot L_{s_0} \cdot T}\right) \quad (37)$$

Als $n_s \neq n_d$, zou in sterke transversale magneetvelden verzadiging moeten optreden, wat in het algemeen bij éénwaardige metalen het geval zou moeten zijn.

Als $n_s = n_d$, hetgeen slechts bij even-waardige metalen kan voorkomen, nadert λ_e met $1/H^2$ tot nul. Uit experimenten is steeds gebleken, dat in transversale velden zeker niet $\Delta w \sim H^2$, maar dat Δw veel minder snel toeneemt.

1) Kohler, M., Z. Phys. **125** (1949) 679.

Voor het electrisch geleidingsvermogen zouden soortgelijke formules en conclusies gelden.

9. *Bepaling van λ_g in een geleider.* De enige manier om de λ_g in een geleider te bepalen, welke tot goede resultaten heeft geleid, is die, waarbij men door de λ te bepalen in verschillende magneetvelden de λ_e sterk kon verminderen en daardoor een schatting van λ_g kon verkrijgen.

De Haas, Gerritsen en Capel¹⁾ is het op deze wijze gelukt met zeer zuivere Bi-enkelkristallen met behulp van betrekkelijk zwakke velden (in het gebied van vloeibare stikstof 5000 Oersted, in dat van vloeibare waterstof slechts 400 Oersted) de λ_g bij verschillende temperaturen te bepalen. De door hen verkregen krommen voor de totale weerstand als functie van het magneetveld bij een bepaalde temperatuur vertonen op fraaie wijze verzadiging, een teken dus van het uitschakelen van de geleiding door electronen.

Een tweede methode is de volgende: men meet σ en λ bij dezelfde temperatuur in verschillende magneetvelden. Om bij die temperatuur de λ_g te bepalen gaat men als volgt te werk: men zet λ als functie van σ uit voor toenemende veldsterkte en extrapoleert de verkregen kromme naar $\sigma = 0$ en vindt de λ_g als abscis door de geëxtrapoleerde kromme van de λ -as afgesneden. Bij deze werkwijze veronderstelt men, dat als $H \rightarrow \infty$ het electrisch geleidingsvermogen σ naar nul gaat en dat de roostergeleiding niet wordt beïnvloed door het magneetveld.

Sondheimer heeft ons erop gewezen, dat als $n_s \neq n_d$ een andere extrapolatie van de resultaten verkregen met eindige naar zeer sterke velden moet worden uitgevoerd. Uit de berekeningen van Sondheimer en Wilson volgt, dat bij zwakke velden $\Delta R/R_{0,T} \sim H^2$, maar dat $\Delta R/R_{0,T} = \text{constant}$ voor sterke velden, m.a.w. dat R en dus ook σ in sterke velden, die evenwel boven de tot nu toe bereikbare liggen, verzadiging zullen vertonen.

De juiste methode volgens Sondheimer is: men extrapoleert de λ, σ — kromme zo goed mogelijk tot $H = \infty$, dus niet naar $\sigma = 0$. Voor $H = 0$ en $H = \infty$ heeft de parameter W.F.L. de waarde L_0 . Daar geldt dus:

$$\lambda_g = \lambda_0 - L_0 \cdot \sigma_0 \cdot T$$

$$\lambda_g = \lambda_\infty - L_0 \cdot \sigma_\infty \cdot T$$

Uit deze twee vergelijkingen zijn de twee onbekenden λ_g en L_0 op te lossen.

Grafisch komt dit er op neer, dat men in de λ, σ — grafiek de punten voor $H = 0$ en voor $H = \infty$ door een rechte lijn verbindt en de λ_g voor de onderhavige temperatuur vindt als abscis door de rechte lijn van de λ -as afgesneden.

Op deze extrapolatie wordt in hoofdstuk V teruggekomen.

1) De Haas, W. J., Gerritsen, A. N. en Capel, W. H., Commun. No. 247c.

Nu hadden wij het denkbeeld, dat wanneer verzadiging in de warmte weerstand ook in sterke magneetvelden niet wordt bereikt en de λ_g dus niet kan worden bepaald, een andere methode kan worden gevolgd. Als men van een anisotroop enkelkristal de warmte weerstand bepaalt bij één bepaalde temperatuur en één bepaald transversaal magneetveld in verschillende stand van de kristalassen ten opzichte van het magneetveld (een zgn. draaidiagram opneemt), dan moet men verwachten, dat bij sterker wordend magneetveld bij dezelfde temperatuur de vorm van het draaidiagram wordt gewijzigd. Immers λ_g wordt niet beïnvloed door het magneetveld en λ_e wel. Uit de wijziging van de vorm der draaidiagrammen zouden schattingen over de grootte van λ_g kunnen worden gemaakt. Zie hierover verder hoofdstuk V, § 5.

HOOFDSTUK III

STAALSOORTEN EN ENKELE METALEN

1. *Inleiding.* Uit de verzameling staalsoorten, zuivere metalen en legeringen door Sir Robert A. Hadfield aan het Laboratorium ter beschikking gesteld, kozen wij 21 staven. Gegevens over hun chemische samenstelling, warmtebehandeling en Brinell-hardheid (door middel van de diamantproef gemeten) zijn verzameld in tabel I. Bovendien is in deze tabel aangegeven volgens welke methode en met welk apparaat het warmtegeleidingsvermogen is gemeten (I of II, zie hoofdstuk I, § 4 en 5).

De resultaten van de metingen zijn gegeven in tabel II en IIa, en in de figuren 12, 13 en 14. De meetpunten aan Al, Fe, duraluminium, Ni en monel metaal zijn uitgezet in fig. 12, die aan nikkelstalen in fig. 13 en die aan chroom-, mangaan- en andere stalen in fig. 14.

2. *Al, Fe, Dural, Ni en Monel metaal.* De zuiverheid van Al en Fe was beter dan 99.93%. Deze staven gaven dan ook een kromme (fig. 12), zoals

TABEL I

Merk	Soort Materiaal	% C	% Si	% S	% P	% Mn	% Cr	% Ni
Al	Aluminium							
6936	Zuiver ijzer							
6074	Duraluminium							
2907A	Nikkel							99.4
2952	Monel Metaal							67.0
1287D	2% Ni, 0.7% Mn	0.14	0.21			0.72		1.92
1414B	24% Ni, 6% Mn	1.18				6.05		24.30
3731	„Era/ATV”	0.44	1.62			1.34	14.60	27.30
1449A	31% Ni, 0.7% C	0.70				0.82		31.4
3450/3	36% Ni, laag C	0.16	0.09			0.92		36.17
5277	A.M.F.	0.34	0.14			1.31		57.5
53	2.2% Mn, 0.4% C	0.41	0.07			2.23		
1010	Mangaan Staal	1.27	0.12			12.69		
1379E	13% Mn, laag C	0.09	0.12	0.103	0.050	12.95		
1379H	39% Mn, laag C	0.20	0.70	0.055	0.036	38.9		
3632A	13% Cr staal	0.36	0.22			0.13	13.57	
3632B	13% Cr staal	0.36	0.22			0.13	13.57	
3754	19% Cr, 8% Ni	0.12	0.43			0.24	18.80	8.10
1166A/4	Zacht staal	0.14	0.08			0.07		
3975		0.27	0.11	0.011	0.029	0.45	0.49	2.61
3792	4% Al, laag C	0.03	0.13	0.006	0.017	0.08		

andere onderzoekers (zie ref. 1 t/m 5 blz. 26) deze voor zuivere metalen hebben gevonden. Het warmtegeleidingsvermogen is bij hogere temperaturen constant, neemt toe bij lagere temperaturen, vertoont dan een maximum, dat gemeenlijk ligt tussen 3 en 20°K en neemt daar beneden af.

Het afwijkende gedrag bij deze staven is, dat het maximum ligt resp. bij 45 en 50°K, wat wijst op tamelijk grote onzuiverheid. Grotere onzuiverheid veroorzaakt een opschuiven van het maximum naar hogere temperaturen, maar tevens een vervlakking daarvan. Het maximum kan verdwijnen en er ontstaan krommen zoals de staalsoorten vertonen, namelijk vanaf kamertemperatuur een voortdurend afnemen van het warmtegeleidingsvermogen.

In de gevonden krommen ligt het maximum wel bij hoge temperatuur, maar het is toch duidelijk aanwezig.

Zetten we wT als functie van T^3 uit (zie fig. 15), dan is duidelijk, dat van de staven gemeten met methode II, Al en Dural (Nr. 6074), de uitkomsten het betrouwbaarst zijn. In het algemeen buigt bij de staalsoorten de kromme bij lagere temperatuur omhoog, hetgeen een bewijs is, dat de roostergeleiding een rol speelt.

Uit de laagste punten voor Al in fig. 15 volgt $\alpha = 8.6 \times 10^{-5}$ en $\beta = 3.8$, terwijl uit de metingen van Andrews, Webber en Spohr (ref. 3 blz. 26) voor Al volgt $\alpha = 2.71 \times 10^{-5}$ en $\beta = 0.14, 0.166$ en 0.25 . Laatstgenoemden beschikten over drie zeer zuivere Al-staven. De door ons gemeten staaf was onzuiver, waarvoor de grote waarde van β een aanwijzing is. Dat de

	Warmtebehandeling	Brinell hardheid	Methode
99.93% Fe	Gewalst	17	II
	Gesmeed	103	I
	Geponst	118	II
0.57% Mg, 0.42% Fe 4.10% Cu, 94.0% Al	Gesmeed	107	I
	Gesmeed	197	I
30.2% Cu	Verhit tot 800°C en gekoeld in de oven	153	I
	Verhit tot 1050°C en afgeschrikt in water	151	I
	Verhit tot 1000°C en afgeschrikt in water	220	I
	Verhit tot 800°C en gekoeld in de oven	147	I
3.50% W	Verhit tot 1050°C en afgeschrikt in water	142	II
	Gesmeed	177	I
	Verhit tot 800°C en gekoeld in de oven	192	I
	Verhit tot 1000°C en afgeschrikt in water	202	II
	Verhit tot 1000°C en afgeschrikt in water	323	II
	Verhit tot 1000°C en afgeschrikt in water	156	I
	Verhit tot 800°C en gekoeld in de oven	265	I
	Verhit tot 950°C, afgeschrikt in olie, weer verhit tot 450°C, gekoeld in de lucht	402	I
	Verhit tot 1150°C en afgeschrikt in water	172	I
	Verhit tot 800°C en gekoeld in de oven	104	I
0.75% Mo	Verhit tot 850°C, afgeschrikt in olie, weer verhit tot 650°C en afgeschrikt in water	330	II
4.11% Al	Verhit tot 800°C en gekoeld in de oven	144	I

TABEL II

Merk	T °K	w^{spec} watt ⁻¹ cm graad	λ watt cm ⁻¹ graad ⁻¹	Merk	T °K	w^{spec} watt ⁻¹ cm graad	λ watt cm ⁻¹ graad ⁻¹	
Al	86.7	0.333	3.00		21.47	15.1	0.0661	
	78.8	0.308	3.25		18.16	18.1	0.0553	
	38.0	0.177	5.65		15.17	22.5	0.0444	
	29.5	0.192	5.21		1287D	179.8	2.64	0.379
	29.2	0.194	5.16			94.6	3.26	0.307
	24.8	0.204	4.90			76.4	3.74	0.267
	24.6	0.207	4.83			21.93	11.4	0.0877
	20.05	0.222	4.50			17.90	13.8	0.0725
	19.32	0.231	4.33			15.12	18.1	0.0553
	17.75	0.240	4.17		1414B	93.6	15.6	0.0641
15.73	0.262	3.82	77.5	18.2		0.0548		
6936	93.0	1.07	0.935	21.90		56.2	0.0178	
	76.8	1.07	0.931	18.09		68.4	0.0146	
	67.1	0.91	1.099	15.35	83.5	0.0120		
	52.0	0.77	1.305	3731	93.4	15.4	0.0650	
	38.4	0.82	1.224		76.9	18.2	0.0551	
	26.4	1.06	0.945		21.78	55.7	0.0179	
	23.85	1.19	0.838		18.30	69.7	0.0143	
	21.37	1.36	0.738		15.30	87.5	0.0114	
	19.35	1.58	0.634		1449A	95.6	9.73	0.1028
	16.79	1.71	0.586	77.7		12.1	0.0826	
15.77	1.93	0.518	21.93	44.5		0.0225		
6074	84.1	1.03	0.971	18.63		53.1	0.0188	
	75.7	1.10	0.909	15.70	66.0	0.0152		
	20.61	3.31	0.302	3450/3	87.0	12.7	0.0787	
	19.79	3.40	0.294		76.8	14.0	0.0714	
	17.91	3.67	0.272		20.41	53.8	0.0186	
17.04	3.80	0.263	20.08		55.3	0.0181		
15.83	4.16	0.240	18.11		63.3	0.0158		
2907A	93.1	1.51	0.661	15.45	72.9	0.0137		
	77.1	1.64	0.610	5277	92.9	6.54	0.153	
	21.50	3.65	0.274		76.4	7.57	0.132	
	18.15	4.52	0.221		21.31	19.6	0.0510	
	15.12	5.55	0.180		18.20	23.5	0.0426	
2952	93.1	6.84	0.146		15.12	28.5	0.0351	
	76.0	7.30	0.137					
	31.8	10.2	0.0977					

α -waarden zo zeer uiteenlopen, valt daaruit te verklaren, dat onze laagste meetpunten bij 15°K lagen, terwijl Andrews, Webber en Spohr in het gebied van vloeibaar helium hebben gemeten en dat de grafiek van wT tegen T^3 , naar lagere temperatuur voortgezet, vlakker zal kunnen worden.

Uit de metingen van Caron en medewerkers¹⁾ is gebleken, dat in het

1) Caron, M., C. R. Paris **236** (1953) 1169; Caron, M., Albert, Ph. en Chaudron, G., C. R. Paris **238** (1954) 686.

TABEL IIa.

Merk	T °K	w_{spec} watt ⁻¹ cm graad	λ watt cm ⁻¹ graad ⁻¹	Merk	T °K	w_{spec} watt cm ⁻¹ graad	λ watt cm ⁻¹ graad ⁻¹
53	92.6	4.43	0.226	3754	21.38	37.9	0.0264
	76.0	5.52	0.181		18.29	47.2	0.0212
	21.33	18.5	0.0541		15.30	59.7	0.0168
	17.82	24.0	0.0417				
	14.94	30.3	0.0330				
1010	88.2	13.8	0.0725	1166A/4	92.8	12.3	0.0814
	75.8	15.2	0.0660		76.3	14.0	0.0714
	21.06	57.6	0.0174		21.11	53.6	0.0187
	18.09	67.5	0.0148		17.90	64.1	0.0156
	15.56	78.0	0.0128		15.25	77.5	0.0129
1379E	86.1	6.85	0.146	3975	93.0	1.76	0.568
	77.8	7.37	0.136		76.1	1.91	0.523
	19.91	31.1	0.0322		29.9	3.26	0.306
	18.29	36.9	0.0271		21.66	4.09	0.244
	17.48	39.2	0.0255		19.22	4.79	0.209
	16.11	44.5	0.0225		17.16	5.37	0.186
	15.31	47.5	0.0211		15.00	6.49	0.154
1379H	93.1	8.40	0.119	3792	87.1	4.05	0.247
	76.6	9.38	0.107		85.2	4.14	0.242
	21.39	23.6	0.0425		75.9	4.51	0.222
	18.40	28.3	0.0353		74.0	4.65	0.215
	15.35	36.3	0.0276		21.26	15.7	0.0637
3632A	93.0	6.95	0.144	3792	20.99	16.2	0.0619
	75.4	8.46	0.118		19.99	17.2	0.0581
	21.53	29.5	0.0339		17.69	21.1	0.0474
	18.37	37.3	0.0268		15.60	24.4	0.0410
	15.28	48.9	0.0204		15.16	24.5	0.0408
3632B	92.4	8.81	0.114	3792	93.1	7.02	0.142
	75.8	10.1	0.099		76.6	8.51	0.118
					21.50	27.2	0.0368
				17.71	37.2	0.0269	
				14.97	45.9	0.0218	

bijzonder bij Al geringe verontreinigingen een grote rol spelen. Zij werkten met Al van een zuiverheid van 99.996 en 99.998%.

Monel metaal (Nr. 2952) wordt vaak in plaats van nieuwzilver gebruikt. Het is namelijk goedkoper te bereiden, doordat bepaalde ertsen het nikkel en koper bevatten in de verhouding zoals dit het geval is bij monel metaal. Het metaal wordt rechtstreeks uit de smelt verkregen zonder dat eerst koper en nikkel van tevoren in zuivere vorm worden bereid en daarna weer samengesmolten. Monel metaal vertoont een afwijkend gedrag: van kamertemperatuur tot ongeveer 40°K neemt het warmtegeleidingsvermogen minder af dan bij andere staven. Dit is ook enigszins het geval bij staal 1379H, dat een hoog gehalte aan mangaan heeft.

3. *Staalsoorten.* Wanneer we de resultaten van de metingen aan de staal-soorten in het waterstof-gebied weergeven door $\lambda \sim T^n$, dan ligt n tussen 1.07 en 1.47. Men mag verwachten, dat naarmate de temperatuur lager wordt $\lambda \sim T$, en er dus in de krommen λ tegen T een buigpunt zal optreden. Het is daarom belangrijk enkele staal-soorten ook in het heliumgebied te onderzoeken.

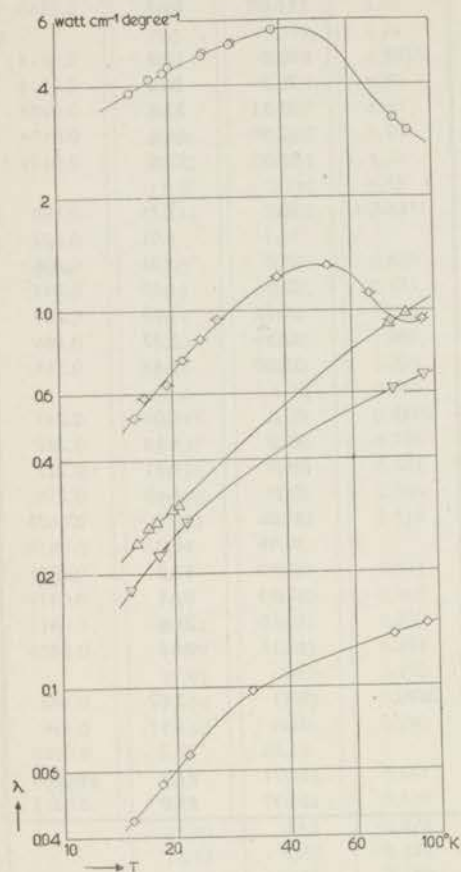


Fig. 12. Warmtegeleidingsvermogen van Al, Fe, Dural, Ni en monel metaal als functie van de temperatuur.

○ Al ▽ 2907A Ni
 ◇ 6936 Fe ◇ 2952 monel metaal
 △ 6074 Dural

De invloed van de warmtebehandeling is het duidelijkst te onderscheiden aan de uitkomsten van de staven 3632A en 3632B, die dezelfde chemische samenstelling hadden, maar op verschillende wijze waren gehard (Brinellhardheid resp. 265 en 402). Vergroting van de hardheid veroorzaakt afname van het warmtegeleidingsvermogen. De staaf 3632A zal door langzame koeling in een oven een grotere vrijheid van spanningen bezitten en een structuur hebben, die bij kamertemperatuur stabiel is.

De invloed van nikkel in de verschillende nikkelstalen is moeilijk na te gaan, in de eerste plaats door de uiteenlopende warmtebehandeling, die de staven ondergingen, in de tweede plaats doordat behalve nikkel andere elementen als chroom, mangaan, wolfram en molybdeen in verschillende

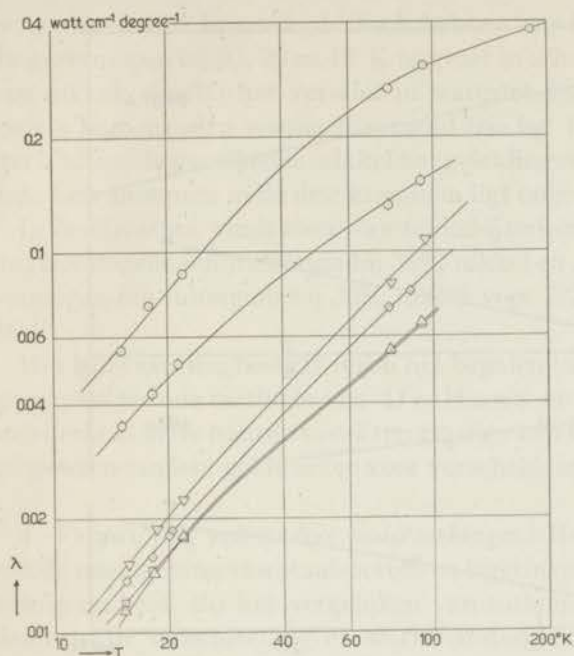


Fig. 13. Warmtegeleidingsvermogen van nikkelstalen als functie van de temperatuur.

○ 1287D ▽ 1449A
 □ 1414B ◇ 3450B
 △ 3731 ○ 5277

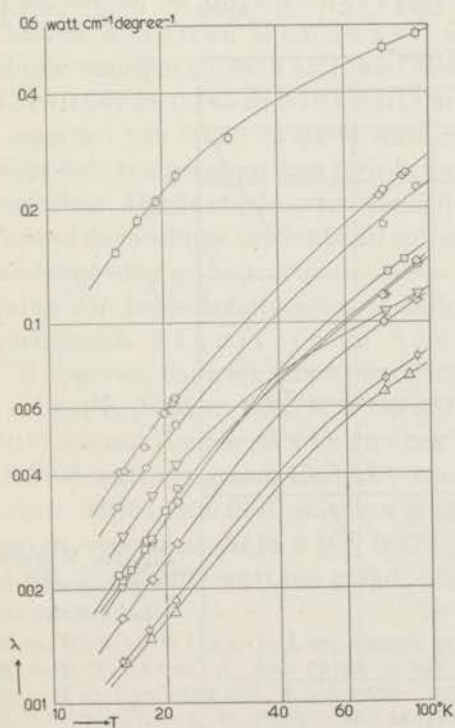


Fig. 14. Warmtegeleidingsvermogen van chroom-, mangaan- en andere stalen als functie van de temperatuur.

○ 53 ◇ 3632B
 △ 1010 ○ 3754
 □ 1379E □ 1166A/4
 ▽ 1379H ○ 3975
 ◇ 3632A □ 3792

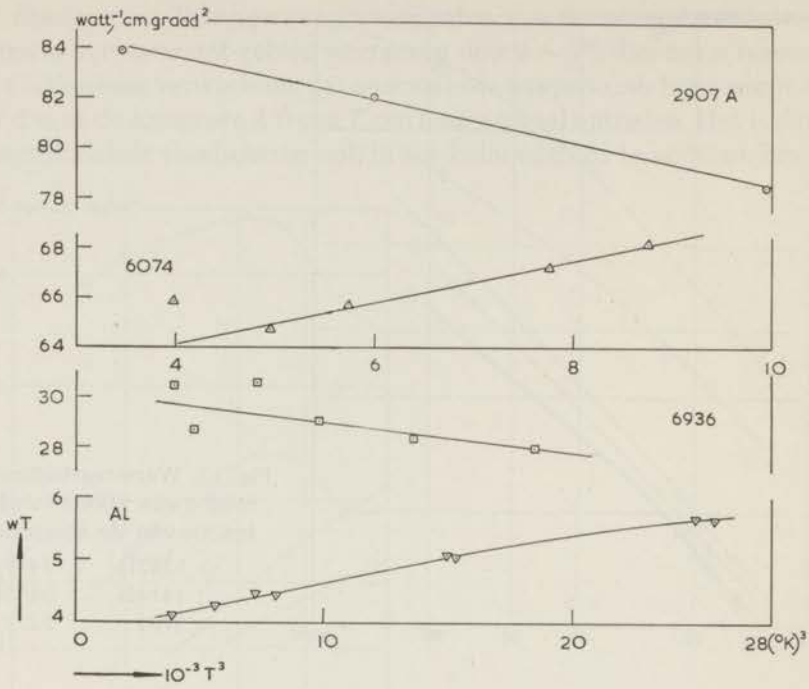


Fig. 15. wT als functie van T^3 .
 △ Al △ 6074 □ 6936 ○ 2907 A

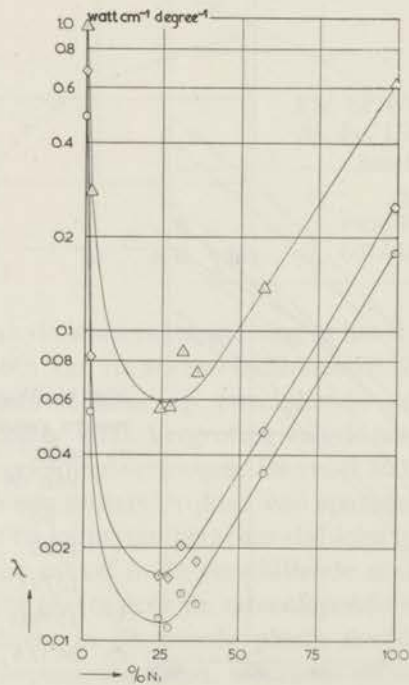


Fig. 16. Warmtegeleidingsvermogen als functie van het gehalte aan nikkels.
 △ $T = 80^\circ\text{K}$.
 □ $T = 20^\circ\text{K}$.
 ○ $T = 15^\circ\text{K}$.

percentages zijn bijgevoegd. Toch hebben wij het specifieke warmtegeleidingsvermogen bij 80, 20 en 15°K uitgezet in afhankelijkheid van het gehalte aan nikkel, daarbij het verschil in warmtebehandeling en de invloed van andere bijmengselen veronachtzamen (zie fig. 16). Het is merkwaardig hoe sterk kleine hoeveelheden nikkel het geleidingsvermogen van ijzer beïnvloeden. Een minimum in de drie krommen ligt ongeveer bij 26% nikkel.

In de literatuur vindt men voor nikkel-ijzerlegeringen in de lineaire uitzettingscoëfficiënt een minimum bij 36% nikkel en in het elektrisch geleidingsvermogen een minimum bij 30% nikkel voor 273°K en bij 20% nikkel voor 76°K.

Het bezwaar, dat bestaat tegen het bepalen van het warmtegeleidingsvermogen volgens de methode van De Haas en Bremmer, namelijk de onzekerheid in de waarde van λ ten gevolge van het medemeten van de overgangsweerstanden, geldt zeker voor verscheidene staalsoorten.

4. *Vergelijking met andere onderzoeken.* Helaas bestaat op het gebied van de naamgeving van staalsoorten en legeringen als bronzen en nieuwzilver weinig eenheid. Bij het vergelijken van uitkomsten moet men steeds acht slaan op de samenstelling en warmtebehandeling. Zo noemen b.v. Wilkinson en Wilks¹⁾ een legering van de samenstelling Cu 63, Zn 17, Ni 20 nikkelzilver, terwijl Karweil en Schäfer²⁾ nieuwzilver noemen Cu 64, Zn 20, Ni 16, Zlunitzin en Saveljev³⁾ Cu 47, Zn 40.5, Ni 12.5 en Allen en Mendoza⁴⁾ Cu 45.9, Zn 42.1, Ni 9.8.

Het geleidingsvermogen bij 20 en 15°K van beide eerstgenoemde legeringen is resp. 0.072 en 0.049 en 0.145 en 0.103 watt/cm graad. Voor monel metaal vonden wij waarden van 0.061 en 0.044 watt/cm graad. Bij de bouw van apparaten voor lage temperatuur kan men beter gebruik maken van monel dan van nieuwzilver. Harde staalsoorten zouden weer boven monel zijn te verkiezen, hoewel de moeilijke bewerkbaarheid van de staalsoorten de mogelijkheden van toepassing zal beperken.

De resultaten van beide laatstgenoemde onderzoeken zijn moeilijk te vergelijken, aangezien Zlunitzin en Saveljev alleen een waarde van λ bij 18°K opgeven, namelijk 0.0492 watt/cm graad, terwijl Allen en Mendoza bij 4°K 0.035 en bij 2°K 0.008 watt/cm graad vonden.

Voor roestvrij staal vonden Wilkinson en Wilks $\lambda_{20^\circ K} = 0.015$ en $\lambda_{15^\circ K} = 0.0108$ watt/cm graad. Era/ATV is met dit staal te vergelijken; wij vonden resp. 0.0161 en 0.0110 watt/cm graad. Zlunitzin en Saveljev geven voor staal AeJu 2 (Cr 16.05, Ni 9.89, Mn 0.66, Si 0.88, C 0.26) bij 18°K $\lambda = 0.0189$ watt/cm graad. Staal 3754 (Cr 18.8, Ni 8.10),

1) Wilkinson, K. R. en Wilks, J., J. sci. Instrum. **26** (1949) 19.

2) Karweil, J. en Schäfer, K., Ann. Physik (5) **36** (1939) 567.

3) Zlunitzin, S. en Saveljev, I., J. techn. Phys. U.S.S.R., Leningrad **9** (1939) 805.

4) Allen, J. F. en Mendoza, E., Proc.roy. Soc. **44** (1948) 280.

waarvoor $\lambda_{18^\circ K} = 0.0157$ watt/cm graad, geleidt slechter dan AeJu 2 in dit gebied. Toevoeging van nikkel verlaagt het geleidingsvermogen van ijzer sterk, zoals uit onze onderzoekingen is gebleken, zodat het verwondering wekt, dat staal 3754 slechter geleidt.

Saveljev¹⁾ heeft chroomnikkelstalen tot 1% Cr en 5% Ni onderzocht en geeft waarden voor λ bij 18, 79 en 290°K. Eén zijner conclusies is, dat toename van het gehalte aan koolstof het warmtegeleidingsvermogen verlaagt. Aan de hand van onze onderzoekingen valt dit te verifiëren door te vergelijken staal 1010 met staal 1379E, bevattend resp. 12.69 en 12.95% Mn, maar 1.27 en 0.09% C. Staal 1010 geleidt practisch in het gehele gebied 1.8 maal zo slecht als staal 1379E.

Een andere conclusie van Saveljev is, dat laminaire structuur de waarde van het warmtegeleidingsvermogen verhoogt. De verstrooiing van de roostergolven en electronen aan de mozaïekstructuur zal in dit geval kleiner zijn, zodat de conclusie aanvaardbaar is. Saveljev vond evenals wij, dat de afname van λ bij staalsoorten tengevolge van toevoeging van nikkel vooral bij lage temperaturen aanzienlijk is.

Estermann en Zimmermann²⁾ hebben de invloed van koud bewerken onderzocht aan monel en inconel. Het koud bewerken kan de λ met een factor 2 verlagen, zoals uit onderstaande opgave blijkt:

	monel		inconel		roestvrij staal
	getemperd	koud bewerkt	getemperd	koud bewerkt	
14°K	0.046	0.026	0.027	0.014	0.012
20°K	0.074	0.040	0.041	0.025	0.020

Inconel is een legering als contracid. Dit laatste bevat meer molybdeen. Onze uitkomsten voor monel (0.042 en 0.060) en voor Era/ATV (0.010 en 0.016) sluiten hierbij goed aan.

De parameter W.F.L. bereikt in het waterstofgebied zelfs waarden van 6×10^{-8} tot 10×10^{-8} (volt/graad)² en neemt daarbeneden aanzienlijk af. Dit duidt op een aanzienlijke invloed van het roostergeleidingsvermogen. Estermann en Zimmermann berekenen voor het gebied van 5 tot 15°K de λ_g en vinden voor de temperatuurafhankelijkheid daarvan

$$\lambda_g = 0.00039 T^2 \text{ watt/cm graad.}$$

1) Saveljev, I. V., J. Phys. U.S.S.R., Moskou 4 (1941) 383.

2) Estermann, I. en Zimmermann, J. E., J. Appl. Phys. 23 (1952) 578.

HOOFDSTUK IV

METINGEN AAN WOLFRAAM

1. *Inleiding.* Wolfram is één van de metalen, die in zeer zuivere vorm als enkelkristal zijn te maken. Het is kubisch ruimtelijk gecentreerd. De elementaire ribbe bedraagt 3.15 Å. De groeisnelheid blijkt in de richting van de vlaktediagonalen het grootst te zijn: een kristal met as-richting // (1, 0, 0) is in doorsnede nooit vierkant, maar heeft holle zijden.

Om een enkelkristal te vervaardigen gaat men uit van een zgn. Pintsch draad, bestaande uit zeer langgerekte kristallieten. Door deze draad in de damp van WCl_6 bij 1000° te laten gloeien, bij welke temperatuur het WCl_6 gedeeltelijk is gedissocieerd, slaat het wolfram op de gloeiende draad neer. Het gevormde chloorgas wordt in een ander gedeelte van het toestel door wolframpoeder bij 400° weer gebonden tot WCl_6 . De oorspronkelijke kern-draad blijft in het aldus vervaardigde kristal zichtbaar. Een uitvoeriger beschrijving geeft A. E. v a n A r k e l in Physica (1923) 76.

2. *Oriënterende metingen.* In het waterstofgebied heeft B r e m m e r¹⁾ het warmtegeleidingsvermogen en de elektrische weerstand van een wolfram kristal gemeten. Hij kwam tot waarden, die afweken van de waarden bij $20^\circ K$ gevonden door G r ü n e i s e n en A d e n s t e d t²⁾ voor een wolframkristal. Deze laatsten gebruikten een kristal met grotere restweerstand en dus van grotere onzuiverheid en vonden waarden voor het warmtegeleidingsvermogen, die groter waren dan die van B r e m m e r.

Daarom werden eerst door ons metingen verricht aan twee tamelijk dunne kristallen, A en B te noemen, resp. zeskant en vierkant in doorsnede, waarvan de kristalassen ongeveer // (1, 1, 1) en // (1, 0, 0) richting waren. Contacten op deze staafjes werden gemaakt met behulp van papieren gootjes, waarin kwik werd gegoten.

De metingen dienden ter oriëntering en daarom is aan de resultaten niet zo'n waarde te hechten als aan die van de metingen met de kristallen I-37 en I-38 (zie §§ 3, 4 en 5 van dit hoofdstuk). In fig. 17 en 18 geven wij de uitkomsten voor λ en R_{spec} en bovendien die voor λ en R_{spec} in een transversaal magneetveld van 540 Oersted.

Van de elektrische weerstand werd ook een draaidiagram opgenomen (R als functie van de hoek tussen het transversale magneetveld en de kristal-

1) B r e m m e r, H., Proefschrift Leiden, blz. 18 en 50.

2) G r ü n e i s e n, E. en A d e n s t e d t, H., Ann. Physik **31** (1938) 725.

assen). Het magneetveld, verkregen met een der oudste electromagneten van het Kamerlingh Onnes Laboratorium, was zeker niet homogeen. De twee staafjes waren in het toestel naast elkaar gemonteerd en bevonden zich dus niet in het centrale deel van het veld. Het staafje $A \parallel (1, 1, 1)$ gaf een draai-diagram met een anisotropiefactor van 1.13 en het staafje B een factor 1.23. (Onder anisotropiefactor verstaan we de waarde van de weerstand in het maximum gedeeld door die in het minimum).

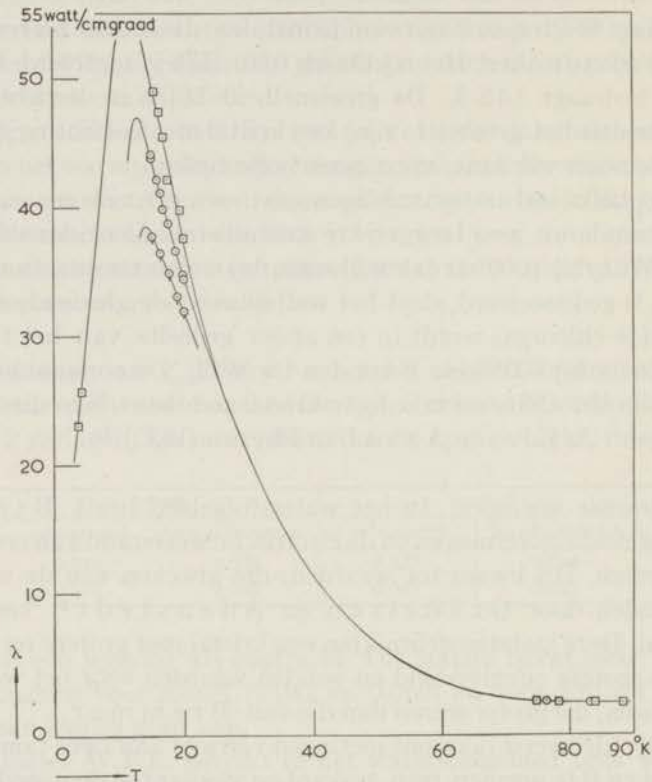


Fig. 17. Warmtegeleidingsvermogen van wolframkristallen als functie van de temperatuur.

$$B \square \quad A \begin{cases} \circ H = 0 \text{ O} \\ \circ H = 540 \text{ O} \end{cases}$$

Van deze staafjes hebben wij de restweerstand niet kunnen meten. Daartoe zou een speciale heliummeting nodig zijn geweest. We hebben ons daaruit geen denkbeeld kunnen vormen over de zuiverheid. De elektrische weerstand neemt in het waterstofgebied regelmatig af, zodat extrapolatie naar het heliumgebied, waaraan enige waarde kan worden gehecht, onmogelijk is. Kristal B blijkt zuiverder te zijn dan A , hetgeen duidelijk is uit de grafiek van wT tegen T^3 (zie hoofdstuk V, § 2). Ook neemt de elektrische weerstand van B in het waterstofgebied sterker af dan die van A en is de val van deze

weerstand van het stikstof- naar het waterstofgebied voor B groter dan voor A .

Door de looddraad van de weerstandsthermometers te verlengen met een stuk phosphorbronsdraad konden deze thermometers in het gebied van vloeibaar helium worden gebruikt. Wij waren nu in staat in dat gebied het warmtegeleidingsvermogen λ te meten. Bij deze heliummeting kon geen waarde van λ in een magneetveld worden bepaald, omdat de phosphorbronsdraad te zeer gevoelig was voor zo'n veld.

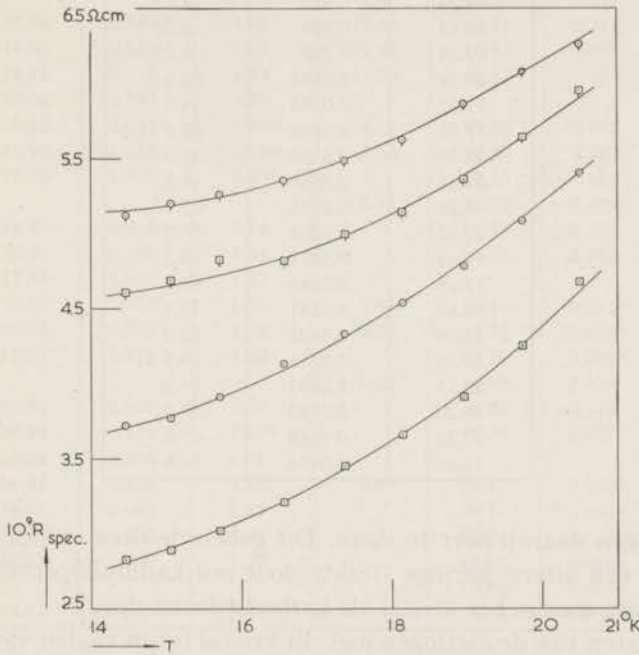


Fig. 18. Specifieke elektrische weerstand van wolframkristallen als functie van de temperatuur.

$$B \begin{cases} \square & H = 0 \text{ O} \\ \square & H = 540 \text{ O} \end{cases} \quad A \begin{cases} \circ & H = 0 \text{ O} \\ \circ & H = 540 \text{ O} \end{cases}$$

De specifieke elektrische weerstanden en de warmtegeleidingsvermogens zijn berekend uit de gemeten weerstanden met behulp van een vormfactor, die voor elk wolframkristal werd bepaald. Deze factor volgt uit de bij 0°C gemeten elektrische weerstand en de door Geiss en Van Liempt¹⁾ gegeven specifieke elektrische weerstand bij 0°C ($4.89 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$).

3. *Wolfram I-37*. Het kristal door Bremmer gebruikt, verder I-37 te noemen, voorzagen wij van contacten op het gave gedeelte en wel door het geëtste kristal te bestrijken met een oplossing van cellulose in amylacetaat, daarbij vier ringen op het kristal vrij te laten en na droging electrolytisch vier

1) Geiss, W. en Liempt, J. A. M. van, Z. Metallk. **17** (1925) 194.

TABEL III

T °K	w_{spec} watt ⁻¹ cm graad	λ watt cm ⁻¹ graad ⁻¹
88.38	0.409	2.44
83.72	0.403	2.48
76.14	0.382	2.62
75.53	0.376	2.66
70.98	0.360	2.78
67.88	0.347	2.88
66.35	0.342	2.92
57.67	0.296	3.38
57.29	0.293	3.41
20.74	0.0198	50.5
19.87	0.0183	54.6
17.85	0.0152	65.8
15.75	0.0123	81.3
21.58	0.0215	46.5
19.55	0.0175	57.1
19.03	0.0168	59.5
17.69	0.0151	66.2
17.24	0.0146	68.5
16.68	0.0141	70.9
15.59	0.0122	82.0
15.33	0.0118	84.7
20.17	0.0193	51.8
19.20	0.0173	57.8
17.27	0.0148	67.6
16.69	0.0134	74.6

koperen ringen daarop neer te slaan. Dit gebeurde door enkele weken lang een stroom van uiterst geringe sterkte door een kaliumkopercyanide oplossing te sturen, waarin het kristal als kathode dienst deed.

De resultaten van de metingen met dit kristal tot in velden van 26 kØ zijn verzameld in de tabellen III t/m VII en in de figuren 19 t/m 25.

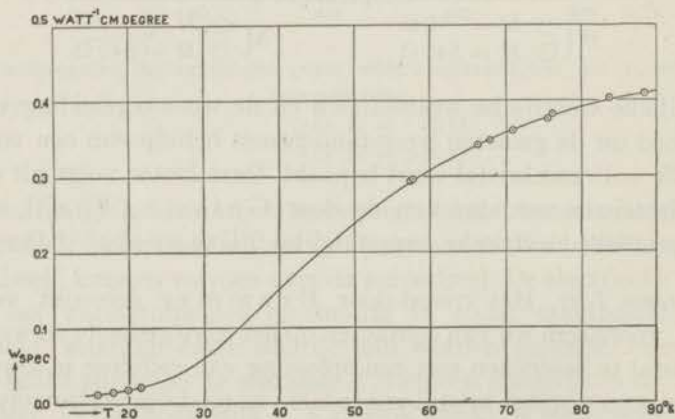


Fig. 19. Specifieke warmteverstand van kristal I-37 als functie van de temperatuur.

TABEL IV

H kO	T °K	w_{spec} watt ⁻¹ cm graad	λ watt cm ⁻¹ graad ⁻¹	H kO	T °K	w_{spec} watt ⁻¹ cm graad	λ watt cm ⁻¹ graad ⁻¹		
25.85	19.95	0.731	1.37	13.82	18.97	0.329	3.04		
	19.06	0.819	1.22		18.04	0.399	2.51		
	18.01	0.999	1.00		15.16	0.605	1.65		
	16.91	1.217	0.822						
	16.05	1.410	0.709		11.48	19.80	0.230	4.35	
	15.13	1.568	0.638		11.46	18.93	0.252	3.97	
21.85	19.98	0.552	1.81	11.45	17.85	0.297	3.37		
	19.03	0.636	1.57	11.43	16.91	0.337	2.97		
21.84	18.12	0.747	1.34	11.41	15.92	0.385	2.60		
21.83	17.06	0.889	1.13	11.39	15.12	0.423	2.36		
21.82	16.12	1.033	0.968	8.19	19.82	0.145	6.90		
	15.96	1.058	0.945		18.90	0.158	6.33		
	15.03	1.199	0.834		17.80	0.181	5.53		
18.96	19.91	0.463	2.16	8.17	16.72	0.207	4.83		
	18.97	0.545	1.84		15.87	0.231	4.33		
	18.96	0.638	1.57		15.06	0.252	3.97		
	18.95	0.740	1.35						
		16.04	0.865		1.16	5.37	19.83	0.081 ^a	12.2
		15.17	0.971		1.03	5.23	18.93	0.085 ^a	11.6
16.73	19.90	0.388	2.58	5.22	17.76	0.098 ^a	10.2		
	16.71	0.440	2.27		16.67	0.108	9.26		
	16.70	0.508	1.97		15.80	0.118	8.48		
	16.68	0.603	1.66		15.01	0.127	7.87		
	16.67	0.682	1.47		2.61	20.17	0.042 ^a	23.6	
	16.66	0.765	1.31			19.18	0.043 ^a	23.2	
	16.65	0.785	1.27			18.08	0.045 ^a	22.1	
						17.07	0.046 ^a	21.3	
						15.75	0.053 ^a	18.6	
						15.25	0.055 ^a	18.0	
13.82	19.92	0.295	3.39						

Dat het kristal zeer zuiver is, ziet men aan de toename van het warmtegeleidingsvermogen van 90 tot 20°K (een factor 20) en aan de kleine restweerstand ter waarde van $0.00036 \times R_{273^\circ\text{K}}$.

Het warmtegeleidingsvermogen in het waterstofgebied neemt regelmatig toe naar lagere temperatuur, eveneens een bewijs voor grote zuiverheid. Het maximum in de λ, T -kromme ligt dus beneden het waterstofgebied. Het geleidingsvermogen is groot: bij 15.33°K is $\lambda = 84.7$ watt/cm graad. De hoogste waarden van λ tot nu toe bij zuiver lood, tin en kwik gevonden zijn resp. 16.7, 82 en 11 watt/cm graad.

Het maximum in de λ, T -kromme verschuift, wanneer een magneetveld wordt aangelegd, naar hogere temperaturen en wel des te meer naarmate het veld sterker is. Reeds bij 2.6 kO ligt het maximum bij 20°K, hetgeen blijkt uit fig. 20, waarin de temperatuurafhankelijkheid van de warmteweerstand $w_{\text{spec}} = 1/\lambda$ bij verschillende veldsterkten is uitgezet en waarin het verschui-

ven van het minimum van w_{spec} (maximum van λ) met toenemende veldsterkte naar hoger temperatuur duidelijk is.

Uit fig. 21 is te zien, dat bij 26 kO $\lambda = 1/w$ geen grenswaarde heeft bereikt.

De invloed van het magneetveld op de elektrische weerstand is nog groter en wel zó, dat in een veld van 25.85 kO de weerstand in het waterstofgebied boven die in het stikstofgebied komt te liggen (zie fig. 22). Hier gaat in de R, T -kromme een minimum optreden, waarvan de ligging met toenemende veldsterkte naar hogere temperaturen verschuift. In het heliumgebied wordt de elektrische weerstand in een magneetveld vrijwel weer constant. De weerstand in het sterkste veld is 1400 maal zo groot als de restweerstand.

Het verband tussen R en H bij één bepaalde temperatuur en sterke velden is niet geheel kwadratisch. Uit de metingen volgt $R = a(T) \cdot H^{1.9}$. De verminderende invloed van het magneetveld op de elektrische weerstand bij hogere temperaturen blijkt uit

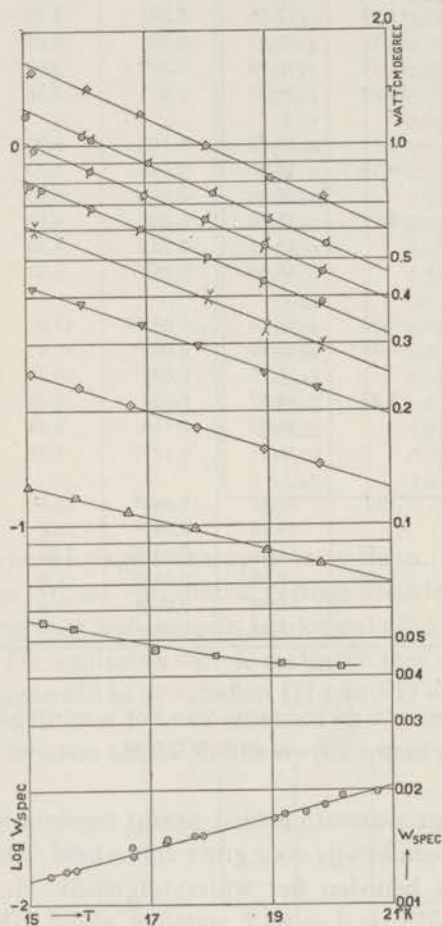


Fig. 20. Specifieke warmte weerstand van kristal I-37 in verschillende magneetvelden als functie van de temperatuur.

○	$H = 0$ kO	∨	$H = 13.82$ kO
□	$H = 2.61$ kO	∧	$H = 16.69$ kO
△	$H = 5.22$ kO	⊗	$H = 18.96$ kO
◇	$H = 8.18$ kO	⊙	$H = 21.83$ kO
▽	$H = 11.44$ kO	⊗	$H = 25.85$ kO

TABEL V

H kO	T °K	$10^9 \cdot R_{\text{spec}}$ Ωcm
0	90.15	807. ⁰
	85.05	704. ⁰
	80.10	606. ⁵
	77.40	559. ⁵
21.81	77.40	582. ⁵
	0	74.95
21.86	74.30	499. ⁰
	0	71.30
21.85	71.30	446. ⁰
	0	69.80
21.85	68.20	423. ⁰
	0	68.20
21.84	68.20	356. ⁵
	0	65.80
21.84	65.80	356. ⁵
	0	65.80
21.86	65.20	347. ⁵
	0	63.50
21.84	63.50	358. ⁰
	0	50.55
11.25	50.55	163. ⁵
	0	21.86

TABEL VI

H kØ	T °K	$10^9 \cdot R_{\text{spec}}$ Ωcm	H kØ	T °K	$10^9 \cdot R_{\text{spec}}$ Ωcm
0	20.42	4.2 ^a	16.60	20.49	457
	20.36	4.1 ^b	16.59	19.04	537
	17.55	3.1 ^c	16.61	18.06	592
	14.14	2.3 ^d	16.63	17.03	651
2.60				15.99	712
	20.49	15.7	16.62	15.08	765
	18.07	18.1		14.23	816
	15.94	20.1			
5.48	20.46	66.6	18.90	20.45	591
			18.83	19.04	690
5.43	19.06	71.2	18.81	18.04	761
	18.06	75.9	18.84	17.03	841
5.42	16.00	88.9	18.81	16.01	920
	14.21	99.8	18.84	15.07	993
				14.18	1059
7.98	20.44	121	19.05	20.45	601
7.91	19.05	138	19.01	19.04	700
	18.04	150		18.05	776
	17.02	164		17.02	853
	15.96	178	18.96	15.98	935
	15.06	190	18.95	15.06	1007
	14.22	200	19.05	14.21	1082
11.28	20.45	227	21.87	20.45	771
	18.05	286		19.06	899
11.26	15.98	343		18.03	999
11.24	14.21	391		17.03	1099
				15.99	1205
13.61	20.44	321	21.90	15.06	1302
	19.05	373	21.87	14.22	1387
	18.06	410			
	17.02	450	26.27	20.45	1053
13.60	15.98	493		18.14	1358
	15.05	530		15.98	1663
13.61	14.22	562		14.22	1901

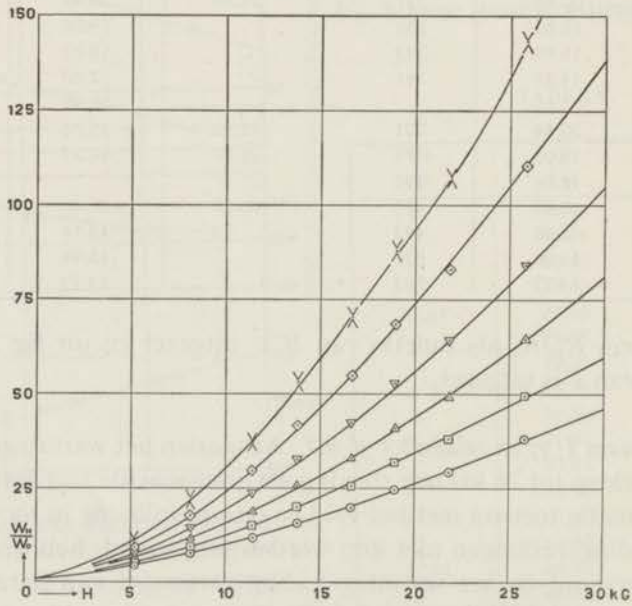
fig. 24, waarin R_H/R_0 als functie van H is uitgezet en uit fig. 25, waarin a als functie van T is uitgezet.

4. *Wolfram I-37 in velden tot 36 kØ.* Aangezien het warmtegeleidingsvermogen in velden tot 26 kØ nog steeds geen grenswaarde had bereikt, daarentegen regelmatig toenam met het veld en dus de splitsing in rooster- en electronengeleidingsvermogen niet kon worden uitgevoerd, hebben wij de elektrische weerstand en het warmtegeleidingsvermogen van hetzelfde kristal I-37 met het toestel IV (hoofdstuk I, fig. 5) gemeten in velden tot 36 kØ. De resultaten worden gegeven in tabellen VIII en IX en in figuren 26 en 27.

Regelmatig neemt R met het veld H toe en λ met H af. Van verzadiging van λ is geen sprake. Behalve vermindering van de afstand der poolschoener:

TABEL VII

H kO	T °K	$10^9 \cdot R_{\text{spec}}$ Ωcm	H kO	T °K	$10^9 \cdot R_{\text{spec}}$ Ωcm	
2.63	11.2	26.8	5.65	2.92	142	
5.38		105	10.79		483	
7.95		237	15.95		1007	
11.31		461	21.42		1782	
13.69		666				
16.46		957	0		1.57	1.6 ³
19.01		1264	2.77			40
21.90		1637	5.63			141
24.00		1962	8.09			279
			10.81			484
0	4.21	1.7 ⁴	13.42		747	
2.78		35.4	16.00	1015		
5.62		140	19.87	1527		
8.05		275	21.41	1786		
10.74		476	24.59	2308		
13.46		733				
15.84		993	0	4.22	1.7 ⁴	
19.80		1510	0		3.01	1.6 ⁵
21.35		1771				
24.59		2323				

Fig. 21. w_H/w_0 als functie van het magneetveld bij verschillende temperaturen.○ $T = 20^\circ\text{K}$ ▽ $T = 17^\circ\text{K}$ □ $T = 19^\circ\text{K}$ ◇ $T = 16^\circ\text{K}$ △ $T = 18^\circ\text{K}$ λ $T = 15^\circ\text{K}$

TABEL VIII

H kØ	T °K	w_{spec} watt ⁻¹ cm graad	λ watt cm ⁻¹ graad ⁻¹
10.30	19.96	0.219	4.57
10.28	18.43	0.236	4.24
	16.84	0.292	3.43
10.34	15.74	0.344	2.91
10.36	14.84	0.389	2.57
26.35	20.01	0.726	1.38
26.40	18.97	0.877	1.14
26.39	17.95	1.03	0.973
	16.92	1.21	0.829
	15.97	1.42	0.704
	15.16	1.59	0.629
32.65	19.95	0.965	1.04
	18.94	1.15	0.870
	17.98	1.34	0.746
	16.93	1.61	0.620
	16.21	1.85	0.541
	15.81	2.00	0.500
	14.93	2.28	0.438
36.27	19.82	1.17	0.857
	18.05	1.58	0.633
	15.85	2.32	0.432
	14.94	2.61	0.384

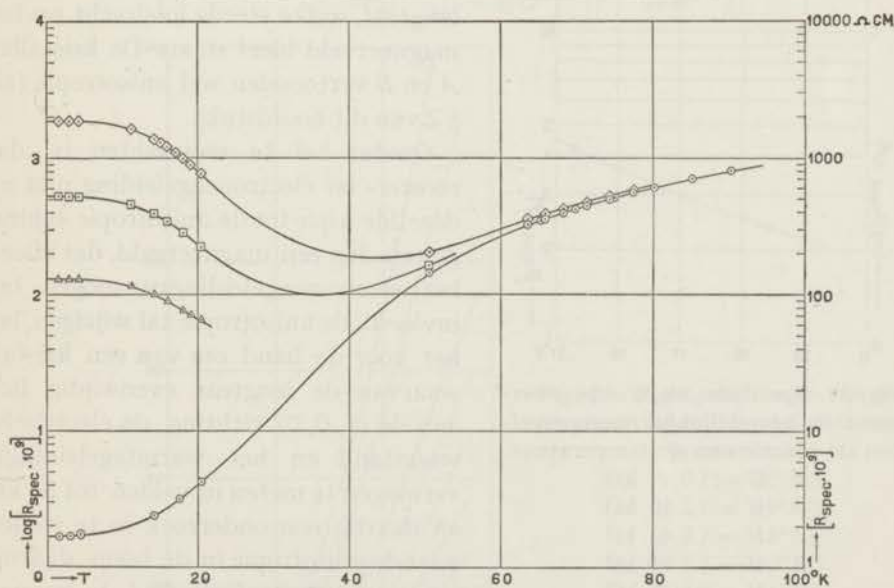


Fig. 22. Specifieke elektrische weerstand in verschillende magnetevelden als functie van de temperatuur.

- $H = 0$ kØ □ $H = 11.25$ kØ
 △ $H = 5.50$ kØ ◇ $H = 21.85$ kØ

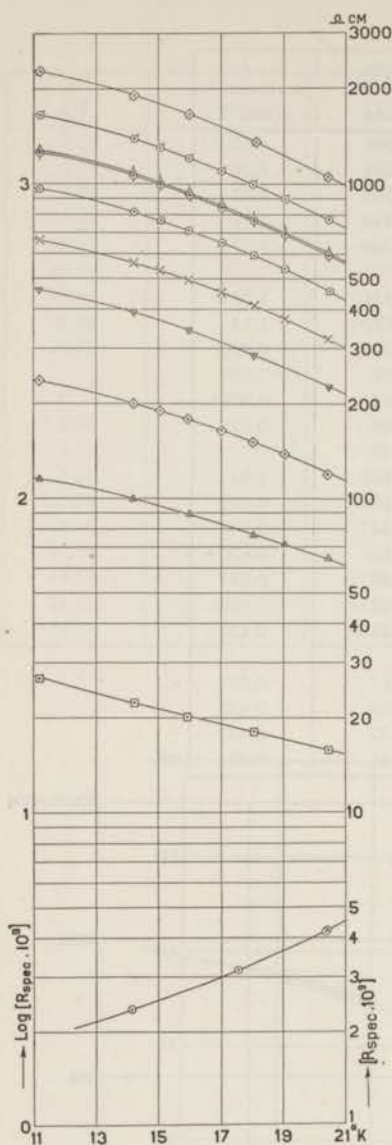


Fig. 23. Specifieke elektrische weerstand in verschillende magneetvelden als functie van de temperatuur.

- $H = 0$ kO
- $H = 2.60$ kO
- △ $H = 5.43$ kO
- ◇ $H = 7.91$ kO
- ▽ $H = 11.26$ kO
- ∇ $H = 13.61$ kO
- ⊙ $H = 16.61$ kO
- ⊖ $H = 18.83$ kO
- ⊕ $H = 19.01$ kO
- ⊗ $H = 21.87$ kO
- ⊘ $H = 26.27$ kO

werd ter verkrijging van deze sterke velden ook de diameter der poolschoenen verminderd. De sterkte van het centrale veld werd groter, maar de homogeniteit van het veld tussen de twee contactplaatsen op de wolframstaaf nam af. Bovendien werd de inhomogeniteit afhankelijk van de veldsterkte, zodat het nodig was een topografie van het veld voor verschillende sterkten op te maken. Daarna werden de elektrische weerstanden en de warmtegeleidingsvermogens voor de inhomogeniteit gecorrigeerd. De correctie bedroeg minder dan 1%.

5. *Wolfram I-38*. Het kristal I-37, waarvan de lengteas evenwijdig aan de (1, 1, 1) richting is, vertoonde geen anisotropie in de elektrische weerstand en het warmtegeleidingsvermogen, wanneer men het kristal draaide om zijn lengteas, welke steeds loodrecht op het magneetveld bleef staan. De kristallen A en B vertoonden wel anisotropie (zie § 2 van dit hoofdstuk).

Omdat het te verwachten is, dat rooster- en electronengeleiding niet op dezelfde wijze tot de anisotropie bijdragen en dus een magneetveld, dat alleen het electronengeleidingsvermogen beïnvloedt, de anisotropie zal wijzigen, lag het voor de hand om van een kristal, waarvan de lengteas evenwijdig liep aan de (1, 0, 0) richting, de elektrische weerstand en het warmtegeleidingsvermogen te meten in velden tot 36 kO en daarbij een onderzoek in te stellen naar de anisotropie in de hoop, daaruit iets meer over de λ_e en de λ_g te kunnen afleiden.

Nadat de metingen waren voltooid (ca. 170 bepalingen van λ en 300 van

TABEL IX

H kO	T °K	$10^9 R_{\text{spec}}$ $\Omega \text{ cm}$	σ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
10.24	20.48	187	53480
10.23	18.05	236	42370
10.24	15.98	281	35590
10.23	14.20	319	31350
26.38	20.48	1060	9434
26.37	19.11	1239	8071
	18.06	1382	7236
	17.02	1527	6549
	15.96	1677	5963
26.39	15.07	1810	5525
	14.21	1932	5176
32.64	20.51	1594	6274
32.66	19.08	1882	5313
	18.04	2099	4764
	17.02	2317	4316
	15.98	2541	3935
	15.07	2737	3654
	14.20	2926	3418
36.27	20.45	1967	5084
	18.05	2565	3899
	15.99	3106	3220
	15.07	3347	2988
	14.21	3572	2800

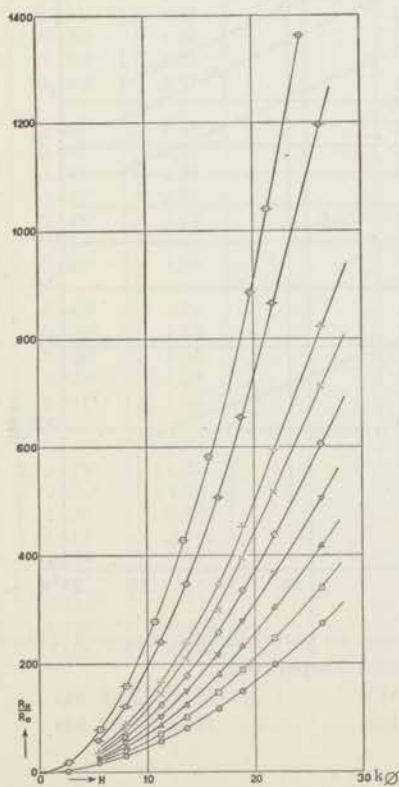


Fig. 24. R_H/R_0 als functie van het magneetveld bij verschillende temperaturen.

- $T = 20^\circ\text{K}$
- $T = 19^\circ\text{K}$
- △ $T = 18^\circ\text{K}$
- ▽ $T = 17^\circ\text{K}$
- ◇ $T = 16^\circ\text{K}$
- ∇ $T = 15^\circ\text{K}$
- + $T = 14^\circ\text{K}$
- $T = 11.2^\circ\text{K}$
- $T = 4.21^\circ\text{K}$

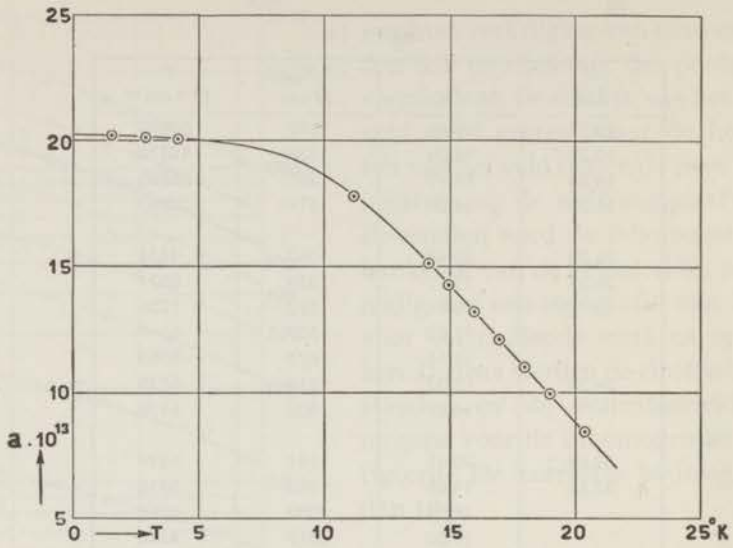


Fig. 25. $a = R/H^{1.9}$ als functie van de temperatuur.

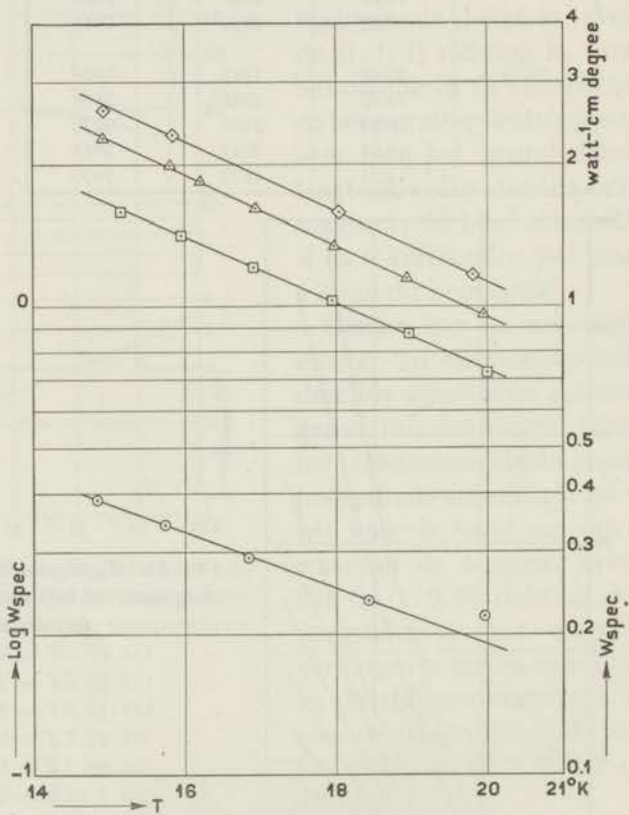


Fig. 26. Specifieke warmteweerstand in verschillende magneetvelden als functie van de temperatuur.

- | | | | |
|---|------------------------|---|------------------------|
| ○ | $H = 10.30 \text{ kO}$ | △ | $H = 32.65 \text{ kO}$ |
| □ | $H = 26.39 \text{ kO}$ | ◇ | $H = 36.27 \text{ kO}$ |

TABEL X

H kØ	T °K	w_{spec} watt ⁻¹ cm graad	λ watt cm ⁻¹ graad ⁻¹	stand kop	H kØ	T °K	w_{spec} watt ⁻¹ cm graad	λ watt cm ⁻¹ graad ⁻¹	stand kop
0	74.42	0.423	2.364		20.42	19.927	0.410 ⁴	2.44	150
	70.40	0.403	2.481		20.39	20.005	0.460 ³	2.17	135 ⁵
	65.77	0.374	2.674			20.025	0.477 ⁷	2.09	121
	19.95	0.0456	21.93		20.37	20.018	0.471 ⁸	2.12	114
	19.14	0.0452	22.12		20.35	20.027	0.479 ⁹	2.09	107
	18.18	0.0450	22.22			20.018	0.471 ⁸	2.12	100
	4.09	0.125	8.00		20.34	19.985	0.449 ³	2.23	93
	3.84	0.138	7.25			19.918	0.405 ⁶	2.47	78 ⁵
	3.61	0.151	6.62		20.32	19.891	0.386 ⁵	2.59	71
	3.58	0.152	6.58			19.900	0.391 ⁸	2.56	67 ⁵
	3.38	0.165	6.06			19.911	0.396 ⁷	2.52	64
						19.994	0.452 ²	2.21	49 ⁵
0	75.9	0.445	2.25		20.31	20.021	0.474 ⁸	2.11	35
32.64	76.1	0.456	2.19	157 ⁵	20.28	20.010	0.469 ⁴	2.13	27
						20.017	0.472 ²	2.12	19
0	71.2	0.430	2.33		20.27	19.977	0.451 ⁴	2.22	3
32.65	71.4	0.446	2.24	157 ⁵	20.28	19.902	0.399 ⁶	2.50	348
						19.901	0.393 ⁹	2.54	333
0	67.5	0.382	2.62			19.912	0.404 ¹	2.48	150
32.59	67.6	0.404	2.48	157 ⁵					
	67.5	0.401	2.49	121	32.64	19.932	0.760 ²	1.32	150
	67.5	0.404	2.48	114		20.060	0.873 ¹	1.15	135 ⁵
						20.115	0.923 ³	1.08	121
0	58.1	0.307	3.26			20.106	0.911 ²	1.10	114
32.59	58.5	0.383	2.61	157 ⁵		20.117	0.923 ²	1.08	107
	58.5	0.381	2.63	114		20.094	0.907 ⁴	1.10	100
						20.030	0.862 ²	1.16	93
10.38	20.126	0.179 ²	5.59	153	32.63	19.982	0.822 ⁵	1.22	85 ²
	19.172	0.193 ⁶	5.17			19.910	0.762 ²	1.31	78 ⁵
10.37	18.052	0.214 ¹	4.67			19.860	0.719 ⁷	1.39	71
10.36	17.018	0.228 ⁵	4.38			19.907	0.746 ⁵	1.34	64
10.33	16.092	0.238 ⁴	4.20			19.972	0.802 ²	1.25	56 ²
10.28	15.162	0.246 ⁰	3.91			20.038	0.855 ⁰	1.17	49 ⁵
						20.090	0.896 ²	1.12	42
20.78	20.112	0.402 ¹	2.49			20.115	0.917 ¹	1.09	35
	19.164	0.443 ⁶	2.25			20.105	0.907 ¹	1.10	27
	19.164	0.445 ⁴	2.25			20.114	0.914 ¹	1.11	19
20.76	18.015	0.491 ¹	2.04						
20.75	17.002	0.546 ⁹	1.83		32.63	15.349	1.24 ¹	0.806	157 ⁵
20.73	16.075	0.593 ⁴	1.69			15.424	1.33 ¹	0.750	150
	15.092	0.627 ⁷	1.59			15.608	1.54 ⁵	0.647	135 ⁵
						15.692	1.64 ³	0.607	128
26.46	20.093	0.562 ⁴	1.78			15.719	1.69 ³	0.591	121
26.47	19.047	0.628 ⁸	1.59			15.712	1.67 ¹	0.596	114
26.48	18.073	0.725 ⁵	1.38			15.719	1.69 ³	0.589	107
26.46	16.980	0.803 ⁴	1.25			15.664	1.65 ¹	0.606	100
26.45	16.100	0.871 ⁵	1.15			15.556	1.53 ³	0.652	93
						15.365	1.31 ²	0.763	78 ⁵
32.66	20.192	0.739 ⁵	1.35			15.301	1.23 ⁹	0.810	71
	19.118	0.819 ⁴	1.22			15.416	1.33 ²	0.750	64
	18.056	0.936 ⁶	1.07						
	17.043	1.05 ⁷	0.949						
	16.143	1.16 ⁷	0.940						
	15.240	1.25 ⁶	0.797						
36.27	20.109	0.855 ⁰	1.17						
	17.770	1.14 ²	0.876						
	15.245	1.50 ¹	0.666						

TABEL XI

H kØ	T °K	$10^9 \cdot R_{\text{spec}}$ Ω cm	stand kop	H kØ	T °K	$10^9 \cdot R_{\text{spec}}$ Ω cm	stand kop
0	77.35	592.1		32.59	19.023	572.4	157 ^s
20.88		620.6	165		17.053	630.6	
32.61		655.7		32.58	15.138	638.0	
		655.2	114	32.57	14.160	641.2	
0	72.97	508.7		32.61	20.064	555.1	165
32.62		580.2	165			563.4	157 ^s
						596.9	150
0	68.51	429.7				589.3	150
32.61		509.1	165			728.6	131 ^h
						797.8	128
0	63.95	355.1				836.1	124 ^s
32.61		445.8	165			845.7	121
		440.3	114			845.3	117 ^s
						842.4	114
0	55.35	215.5				847.7	110 ^s
10.65		233.6	165			845.6	107
20.88		273.0				834.1	103 ^s
		268.4	114			805.1	100
32.61		333.5	165			729.0	93
		326.2	114			611.4	78 ^s
						545.3	71
0	20.42	14.1				566.5	64
	14.50	12.3				698.7	49 ^s
						764.0	42
10.35	20.025	88.7	157 ^s			801.2	38 ^s
		112.3	114			835.4	35
10.30	19.044	92.1	157 ^s			849.2	31
10.29	17.053	94.7				848.5	27
	14.209	97.8				845.9	23
		124.5	114			850.3	19
						844.8	15
20.95	20.484	237.9	165			817.6	11
20.78	20.043	244.3				748.3	3
		249.4	157 ^s				
		356.0	114	36.27	20.020	657.6	161 $\frac{1}{2}$
20.69	19.047	254.1	157 ^s	36.23		743.5	150
		368.7	114			1051.9	121
	17.047	266.9	157 ^s			1046.5	114
		390.5	114	36.27	19.016	682.4	161 $\frac{1}{2}$
20.67	15.080	297.6	157 ^s		16.998	730.9	
		407.4	114		15.092	767.9	
						854.0	150
26.23	20.410	376.5	157 ^s			1207.7	121
	20.053	381.6				1212.9	114
		565.1	114		14.195	782.7	161 $\frac{1}{2}$
26.17	19.053	392.7	157 ^s			787.8	157 ^s
	17.027	414.0				887.1	150
26.16	17.025	617.6	114			1231.3	121
						1234.1	114
32.61	20.357	531.7	165				
		546.2	157 ^s				
	20.064	563.4					

R), bleek uit de berekeningen, dat het uit de collectie gekozen kristal, verder I-38 te noemen, niet zo zuiver was als het kristal I-37. Als voorbeeld moge dienen, dat de verhouding R_{20}/R_{273} voor I-37 bedraagt 8.6×10^{-4} en voor I-38 26×10^{-4} .

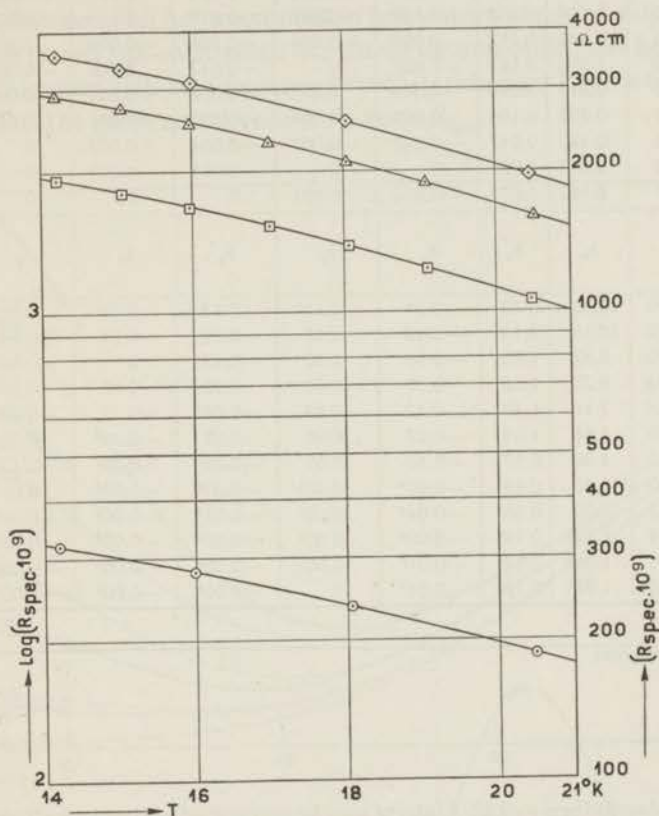


Fig. 27. Specifieke elektrische weerstand in verschillende magneetvelden als functie van de temperatuur.

- | | | | |
|---|------------------------|---|------------------------|
| ○ | $H = 10.24 \text{ kO}$ | △ | $H = 32.66 \text{ kO}$ |
| □ | $H = 26.38 \text{ kO}$ | ◇ | $H = 36.27 \text{ kO}$ |

Uit een Röntgenonderzoek bleek, dat de lengteas een hoek van hoogstens 5° maakt met de (1, 0, 0) richting *).

De uitkomsten van de metingen zijn gedeeltelijk gegeven in de tabellen X en XI en in de figuren 28 en 29. Uit de draaidiagrammen (fig. 30 en 31) valt niet op te maken, dat de (1, 0, 0) richting niet precies met de lengteas samenvalt. Wij hebben in de tabellen meer decimalen opgegeven dan verantwoord is voor wat betreft de absolute waarde van w_{spec} en λ en R_{spec} , omdat de relatieve nauwkeurigheid in het bijzonder in de draaidiagrammen wel groter dan 1% is geweest.

*) De heer G. de Vries, nat. phil. drs., was zo vriendelijk de Röntgenopnamen te maken en uit te meten.

TABEL XII

H kO	T °K	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	aniso- tropie- factor
32.62	15.50	1.521	0.250	-0.027	-0.004	-0.021	0.007	-0.010	1.45
32.62	15.50	1.518	0.253	-0.029	+0.002	-0.017	0	-0.007	1.45
32.63	20.00	0.848	0.112	-0.026	-0.001	-0.006	-0.002	-0.001	1.36
26.39	15.30	1.083	0.162	-0.023	0	-0.013	0.002	-0.001	1.38
26.36	20.10	0.614	0.090	-0.018	0.001	-0.008	-0.001	-0.004	1.31
20.76	15.15	0.752	0.106	-0.007	-0.004	-0.003	-0.002	0.001	1.35
20.32	20.00	0.442	0.047	-0.013	-0.002	-0.004	0.001	0	1.28
10.30	15.13	0.267	0.022	0	0	-0.001	-0.001	0	1.25
10.30	19.97	0.192	0.007	-0.002	-0.001	0	0	0	1.10
H kO	T °K	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	aniso- tropie- factor
36.27	14.198	10.48	2.12	-0.21	0.11	-0.12	0.02	-0.05	1.59
36.27	15.092	10.18	2.12	-0.12	0.11	-0.09	-0.01	-0.04	1.59
36.27	20.020	8.87	1.85	-0.16	0.08	-0.12	0	-0.05	1.61
32.61	15.138	8.25	1.52	0.05	-0.08	0.10	-0.17	+0.05	1.59
32.61	20.064	7.16	1.49	-0.12	0.02	-0.085	-0.01	-0.02	1.57
26.23	15.075	5.55	1.09	-0.07	0.05	-0.07	-0.00 ⁵	-0.03	1.57
26.23	20.053	4.86	0.97 ⁴	-0.10	0.02	-0.05	-0.00 ⁶	-0.13	1.57
20.69	15.080	3.48	0.65 ³	-0.03 ⁴	0.03 ¹	-0.03 ²	-0.00 ⁷	-0.01 ⁵	1.51
20.69	20.043	3.09	0.55 ²	-0.04 ⁴	0.02 ¹	-0.03 ²	-0.00 ²	-0.01 ²	1.50
10.30	14.209	1.12 ²	0.14 ³	-0.00 ⁹	0.00 ¹	-0.00 ⁴	-0.00 ²	-0.00 ²	1.35
10.30	19.000	1.04 ²	0.12 ¹	-0.01 ⁹	0.00 ¹	-0.00 ⁷	-0.00 ¹	-0.00 ¹	1.33
10.30	20.025	1.01 ⁹	0.12 ⁴	-0.01 ¹	0	-0.00 ⁸	-0.00 ²	-0.00 ¹	1.32

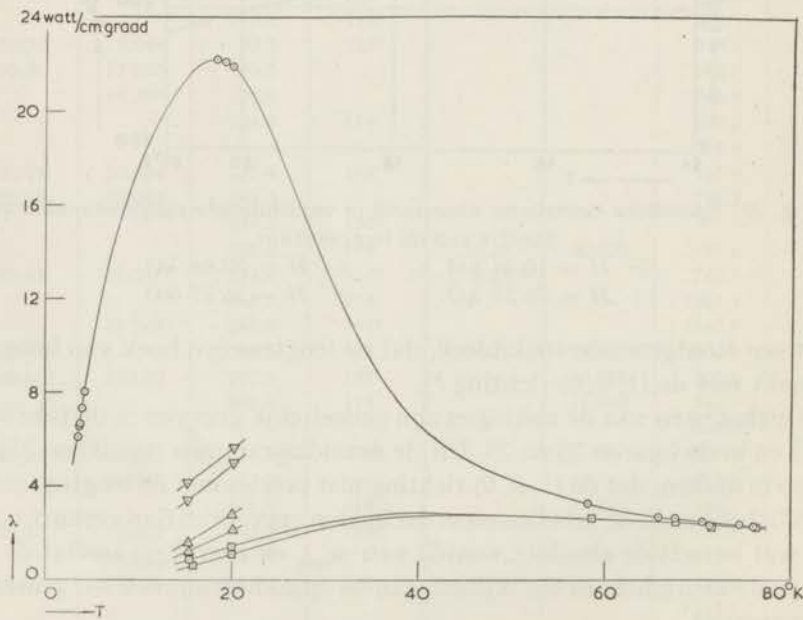


Fig. 28. Warmtegeleidingsvermogen van kristal I-38 in verschillende magneetvelden als functie van de temperatuur.

○ $H = 0$ kO △ $H = 20.69$ kO
 ▽ $H = 10.30$ kO □ $H = 32.61$ kO

Het kristal vertoont maxima en minima om de 45° . Het in het maximum voorkomende ondiepe minimum was ook bij de bepaling van de warmteweerstand duidelijk waar te nemen. Het merkwaardige is, dat een verwisseling van maxima en minima in het waterstof- en in het stikstofgebied plaats vindt. De kromme behorend bij het maximum in het waterstofgebied snijdt die van het minimum en wel tussen 20 en 60°K . Uit de figuren blijkt, dat het snijpunt van beide krommen zich bij toenemende veldsterkte naar hogere temperaturen verplaatst. Dit geldt zowel voor λ als voor R_{spec} .

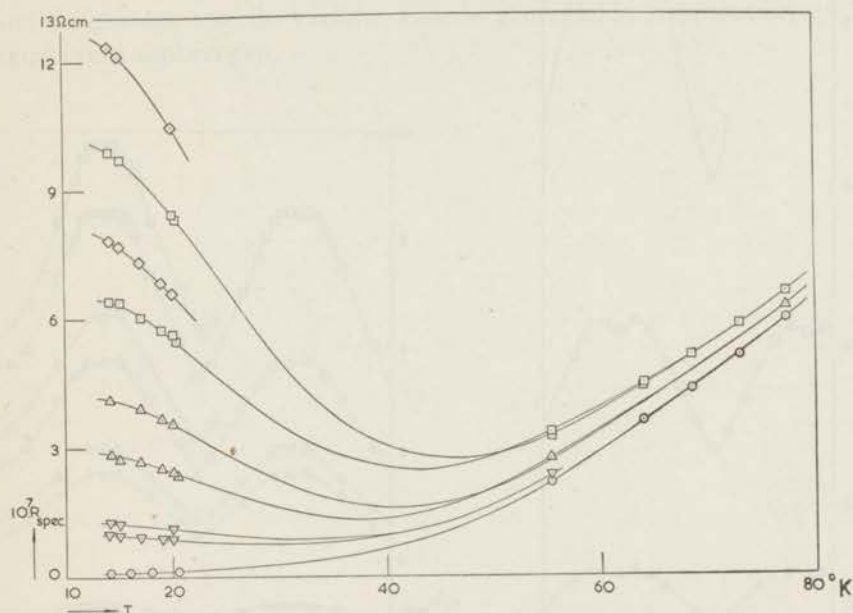


Fig. 29. Specifieke elektrische weerstand van kristal I-38 in verschillende magnetevelden als functie van de temperatuur.

- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| \circ $H = 0$ kO | \square $H = 32.61$ kO |
| ∇ $H = 10.30$ kO | \diamond $H = 36.27$ kO |
| \triangle $H = 20.69$ kO | |

Wegens de periode van 90° hebben we w_{spec} en R_{spec} voorgesteld door:

$$w_{\text{spec}} = a_0 + a_1 \cos 4a + a_2 \cos 8a + a_3 \cos 12a + a_4 \cos 16a + a_5 \cos 20a + a_6 \cos 24a.$$

$$R_{\text{spec}} = b_0 + b_1 \cos 4a + b_2 \cos 8a + b_3 \cos 12a + b_4 \cos 16a + b_5 \cos 20a + b_6 \cos 24a.$$

De waarden van de coëfficiënten a_0 t/m a_6 en b_0 t/m b_6 voor verschillende temperaturen en magnetevelden zijn opgegeven in tabel XII. In de laatste kolom geven wij de waarde van de anisotropiefactor op.

Om de coëfficiënten a_0 t/m a_0 te kunnen berekenen moet men de waarden van w_{spec} in een draadiagram bij één bepaalde temperatuur en één bepaald magneetveld kennen. Hier deed zich de moeilijkheid voor, dat gedurende het opnemen van een draadiagram niet alleen de veldsterkte langzaam afnam,

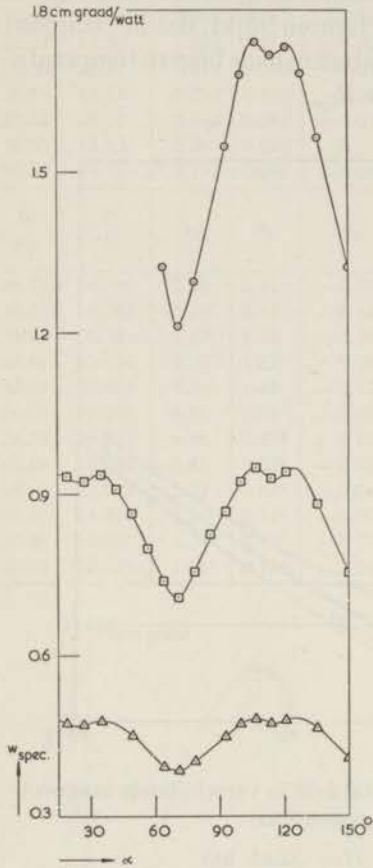


Fig. 30. Specifieke warmteweerstand als functie van de hoek tussen kristalassen en magneetveld bij verschillende temperaturen en veldsterkten.

$\triangle H = 20.74 \text{ kOe } T = 20.0^\circ\text{K}$
 $\square H = 32.63 \text{ kOe } T = 20.0^\circ\text{K}$
 $\circ H = 32.62 \text{ kOe } T = 15.5^\circ\text{K}$

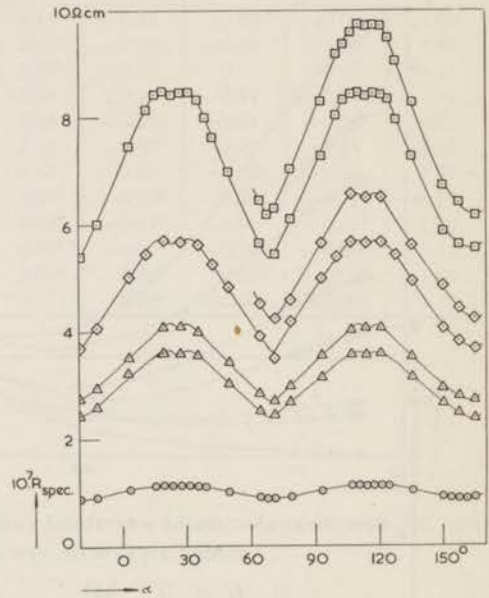


Fig. 31. Specifieke elektrische weerstand als functie van de hoek tussen kristalassen en magneetveld bij verschillende veldsterkten bij ongeveer 20 en 15°K (de bovenste kromme behoort bij de laagste temperatuur).

$\circ H = 10.30 \text{ kOe } \diamond H = 26.23 \text{ kOe}$
 $\triangle H = 20.69 \text{ kOe } \square H = 32.61 \text{ kOe}$

maar dat ook de gemiddelde temperatuur van de twee weerstandsthermometers sterk varieerde (tot 0.37°K toe bij de metingen in een veld van 32.63 kOe bij 15.4°K ongeveer). De voornaamste oorzaak hiervan is, dat ook van het deel van het kristal tussen de deksel van het toestel en de bovenste weerstandsthermometer de warmteweerstand voortdurend wisselt tengevolge

van de draaiing van het kristal ten opzichte van het magneetveld, waardoor de temperatuur van deze thermometer in elke stand een andere is.

Om een draaidiagram voor de warmteweerstand te herleiden op één temperatuur en één magneetveld is het noodzakelijk voor één bepaalde stand van het kristal krommen te construeren van de warmteweerstand als functie van de temperatuur voor verschillende sterkte van het magneetveld. Uit de zo verkregen krommen volgen krommen voor de warmteweerstand als functie van het magneetveld bij verschillende temperaturen. Door dit nogmaals voor allerlei standen van het kristal te doen kan men de correctie op de weerstand tengevolge van de variatie van de gemiddelde temperatuur en het magneetveld aanbrengen.

HOOFDSTUK V

VERGELIJKING VAN DE EXPERIMENTELE MET THEORETISCHE UITKOMSTEN

1. *De λ, σ -kromme.* Wanneer men het warmtegeleidingsvermogen λ als functie van het elektrisch geleidingsvermogen σ bij verschillende temperaturen uitzet (fig. 32), dan liggen de punten behorende bij de velden van 11

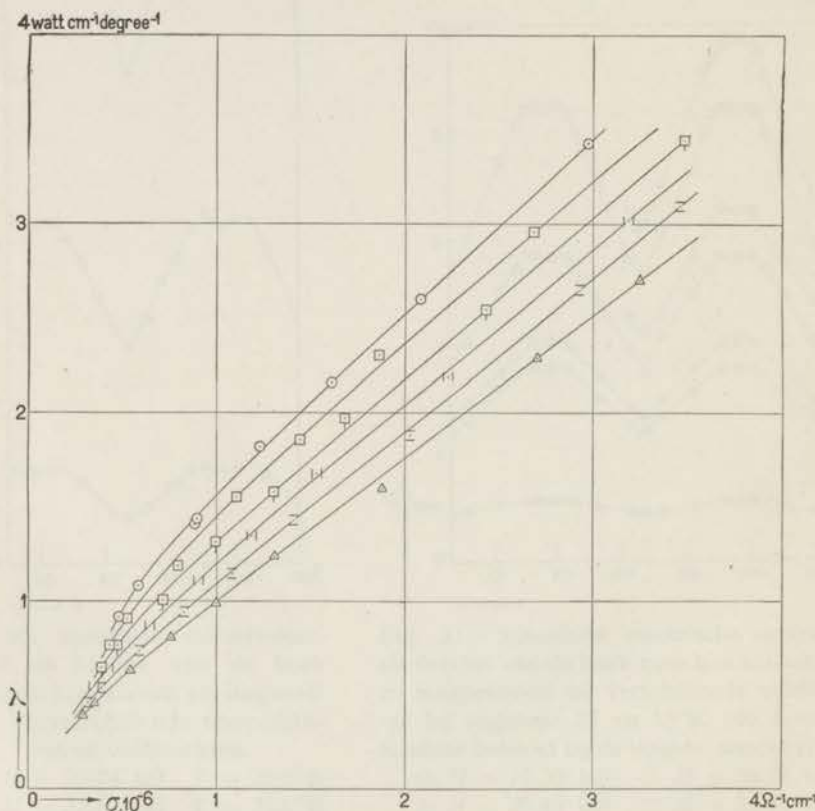


Fig. 32. Warmtegeleidingsvermogen als functie van elektrisch geleidingsvermogen bij verschillende temperaturen voor kristal I-37.

○	$T = 20^{\circ}\text{K}$		$T = 17^{\circ}\text{K}$
□	$T = 19^{\circ}\text{K}$	—	$T = 16^{\circ}\text{K}$
+	$T = 18^{\circ}\text{K}$	△	$T = 15^{\circ}\text{K}$

tot 21.85 k Ω op rechte lijnen. De verwachting, dat ook de punten behorende bij sterkere velden op deze rechte lijnen zouden liggen, wordt niet vervuld.

De eerste serie metingen had dit al kunnen doen vermoeden, want de meetpunten in het veld van 25.85 kØ vielen buiten de rechte lijnen, hetgeen wij in het begin van het onderzoek aan een systematische fout hebben geweten.

Extrapolatie van de rechte lijn bij 20°K tot $\sigma = 0$ levert een waarde op voor λ_g van 0.73 watt/cm graad. Uit de extrapolatie volgens de methode van Sondheimer (Hoofdstuk II, § 9), gebruik makend van de punten voor $H = 0$ en $H = 36.27$ kØ, berekenden wij $\lambda_g = 0.78$ watt/cm graad. Aangezien het punt bij $H = 0$ vast ligt, zouden we een kleinere waarde voor λ_g hebben gekregen, als we over punten hadden kunnen beschikken in nog sterkere velden; immers de helling van de rechte lijn zou toenemen. Men krijgt de indruk, dat de uit de extrapolatie naar $\sigma = 0$ verkregen waarden voor het roostergeleidingsvermogen (bij 20°K 0.73 en bij 15°K 0.25 watt/cm graad) niet veel zullen verschillen van de λ_g volgens de methode van Sondheimer op den duur te verkrijgen.

Dezelfde procedure hebben wij voor het kristal I-38 gevolgd. De coëfficiënten a_0 en b_0 (tabel XII) spelen een rol van gemiddelde weerstand.

Wij hebben $\lambda_{gem} = 1/a_0$ tegen $\sigma_{gem} = 1/b_0$ uitgezet. De geëxtrapoleerde waarden voor λ_g zijn dan bij 20 en 15°K resp. 0.55 en 0.20 watt/cm graad).

Wij hebben getracht een verband tussen λ_e en H te vinden, gebruik makend van de geëxtrapoleerde waarden van λ_g . De nauwkeurigheid van de zo afgeleide punten in de sterkste velden is bijzonder klein; λ_e wordt dan kleiner dan λ_g , zodat een iets andere waarde van λ_g direct een gans andere λ_e oplevert.

Het uit de extrapolatie verkregen roostergeleidingsvermogen heeft een uitzonderlijk hoge waarde. In het gebied rond 10°K speelt de verstrooiing van de roostergolven door de geleidingselectronen de grootste rol. O l s e n en R o s e n b e r g hebben met behulp van de formule van M a k i n s o n berekend voor lood bij 10°K $\lambda_g = 0.02$ en voor tantalium $\lambda_g = 0.004$ watt/cm graad. Voor wolfram berekenen wij bij 10°K $\lambda_g = 0.006$ watt/cm graad.

2. De kromme $w = aT^2 + \beta/T$. H u l m ¹⁾ heeft de resultaten van zijn eigen metingen en die van andere onderzoekers aan metalen uitgezet in grafieken, waarin wT abscis en T^3 ordinaat is. Volgens formule (22) uit hoofdstuk II, § 6 moet men dan een rechte lijn vinden.

$$wT = aT^3 + \beta$$

De a 's, uit deze grafieken afgelezen, blijken voor verschillende zuivere elementen karakteristieke waarden te hebben. De β 's uit deze grafieken bepaald, voortaan β_{th} te noemen, wijken nogal af van de waarde $\beta_e = e_0/L_{So}$.

H u l m berekent uit de a 's het aantal vrije electronen per atoom n_a en vindt zeer kleine waarden. Gebruikt men in a de numerieke factor 16.1 in plaats van 95.3, dan wordt de berekende n_a een factor $\sqrt{(95.3/16.1)^3} = 14.4$

1) H u l m, J. K., Proc. roy. Soc. A **204** (1950) 98.

maal zo groot. Men vindt dan voor n_a van Al, Cu, Hg, In, Pb en Sn resp. 0.72, 0.46, 0.10, 0.45, 0.17 en 0.19 vrije elektronen per atoom.

Vat men de metingen aan wolfram kristallen samen in een grafiek van wT als functie van T^3 (zie fig. 33), dan zijn de vier krommen vrijwel rechte lijnen

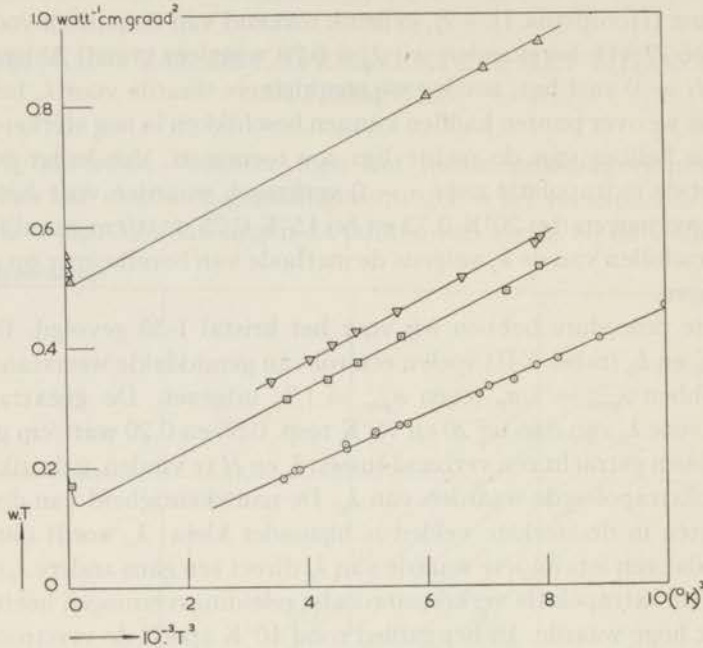


Fig. 33. wT als functie van T^3 voor vier wolframkristallen.

○ I-37 ▽ A
 □ B △ I-38

met richtingscoëfficiënten, die iets groter zijn naarmate het kristal onzuiverder is, zoals de theorie het voorspelt. Voor de vier kristallen hebben α en β_{th} waarden, zoals hieronder aangegeven:

	I-37	B	A	I-38
α	4.28×10^{-5}	5.0×10^{-5}	5.2×10^{-5}	5.3×10^{-5}
β_{th}	0.027	0.13	0.16	0.50
β_e	0.067			0.42

Ook $\beta_e = \rho_0/L_{s0}$ voor I-37 en I-38 berekend, is daarbij opgegeven.

Aangezien de metingen aan I-37 zich niet beneden 15°K hebben uitgestrekt, behoeft de discrepantie tussen β_e en β_{th} (een factor 3) geen verwondering te baren: de extrapolatie moest te ver worden voortgezet. De overeenstemming bij I-38 is veel beter; aan dit kristal zijn de metingen dan ook tot 3.4°K voortgezet.

H u l m heeft voor kwik en lood lijnen in de wT , T^3 -grafiek gevonden,

die bij lager temperatuur zich van de T^3 -as afkrommen in tegenstelling tot de verwachting uit de theorie. Dit zal dus ook bij wolfram het geval moeten zijn.

Het kristal B was zuiverder dan A , hetgeen uit de elektrische en warmtegeleidingsvermogens was gebleken. In de grafiek wT, T^3 ligt de lijn B behorend ook onder die van A en heeft een kleinere richtingscoëfficiënt. B geeft een kromme, die bij ongeveer 5°K ombuigt, zoals Hulm voor verontreinigd tin en kwik heeft gevonden. De doorsnede van de kristallen A en B was een onderdeel van een millimeter, zodat bij lage temperatuur het vormeffect een rol kan gaan spelen.

Ook I-38 geeft een kromme, die in het heliumgebied sterk ombuigt. Het is, alsof in dat gebied een term met T^{-4} of T^{-5} gaat optreden. De nauwkeurigheid van de metingen (slechts vier punten in een klein temperatuurgebied) is te klein om hierover uitsluitsel te geven.

Uit

$$\alpha = \frac{16.1 n_a^{2/3}}{\lambda_\infty \cdot \theta^2} - \frac{533 \cdot T^2}{\theta^4} = 4.28 \times 10^{-5}$$

met $T = 17^\circ\text{K}$ berekenden we n_a en vonden 0.25. Voor λ_∞ , het warmtegeleidingsvermogen bij hoge temperaturen namen we de waarde 1 watt/cm graad en voor θ 346°K .

Voor het schatten van λ_∞ gebruikten we de waarde van λ , die Osborn¹⁾ mat, nl. 1.170 bij 1100°K en 1.026 bij 2000°K . Osborn extrapoleert naar kamertemperatuur en vindt dan $\lambda = 1.3$. Andere onderzoekers geven op $\lambda_{290^\circ\text{K}} = 2.0$ (Barratt en Winter²⁾), $\lambda_{291^\circ\text{K}} = 1.47$ (Coolidge) en $\lambda_{273^\circ\text{K}} = 1.68$ voor de (1, 0, 0) richting en 1.70 voor de (1, 1, 1) richting (Kannulnik³⁾). Uit $L = 2.45 \times 10^{-8}$ (volt/graad)² en $R_{\text{spec } 273^\circ\text{K}} = 4.89 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ zou moeten volgen $\lambda_{273^\circ\text{K}} = 1.37$ watt/cm graad.

Mendelsohn en Rosenberg⁴⁾ berekenen uit hun metingen aan wolfram $\alpha = 10.2 \times 10^{-5}$ en $\beta = 5.9$, terwijl zij een maximum voor λ vinden bij 28°K ter waarde van 3.6 watt/cm graad. Hun wolframstaaf moet dus tamelijk onzuiver zijn geweest, gezien de hoge waarden van α en β en de ligging en grootte van het maximum.

Met behulp van de formule (22) berekenden wij voor het zuiverste kristal, dat $\lambda_{\text{max}} \approx 120$ watt/cm graad en $T_{\text{max}} \approx 6.8^\circ\text{K}$. Voor B en A en I-38 vonden wij door berekening resp. $\lambda_{\text{max}} \approx 56, 48$ en 23 watt/cm graad en $T_{\text{max}} \approx 10.8, 11.5$ en 16.9°K .

3. *De afhankelijkheid van de parameter van Wiedemann-Franz-Lorentz van magnetveld en temperatuur.* Het verloop van genoemde parameter L met de

1) Osborn, R. H., J. Opt. Soc. Am. **31** (1941) 428.

2) Barratt, T. en Winter, R. M., Ann. Physik (4) **77** (1925) 1.

3) Kannulnik, W. G., Proc. roy. Soc. A **131** (1931) 320 en **141** (1933) 159.

4) Mendelsohn, K. en Rosenberg, H. M., Proc. Phys. Soc. A **65** (1952) 388.

temperatuur is voor de kristallen I-37 en I-38 weergegeven in fig. 34. In het algemeen is bij onze metingen de onnauwkeurigheid in L te wijten aan die in de bepaling van de specifieke elektrische weerstand. De kristallen moeten dusdanige afmetingen bezitten, dat de warmteweerstanden redelijke waarden zullen hebben en dat het vormeffect bij lagere temperatuur niet te veel invloed zal oefenen. De doorsnede varieert in het algemeen dan van 5 tot 50 mm² en de afstand van de contactplaatsen voor thermometers of potentiaaldraden van 20 tot 40 mm. Beneden 20°K bedraagt de elektrische weerstand van deze dikke staven $10^{-6} \Omega$ en minder en de bereikte nauwkeurigheid in de absolute waarde van R_{spec} is zeker slechter dan 10%.

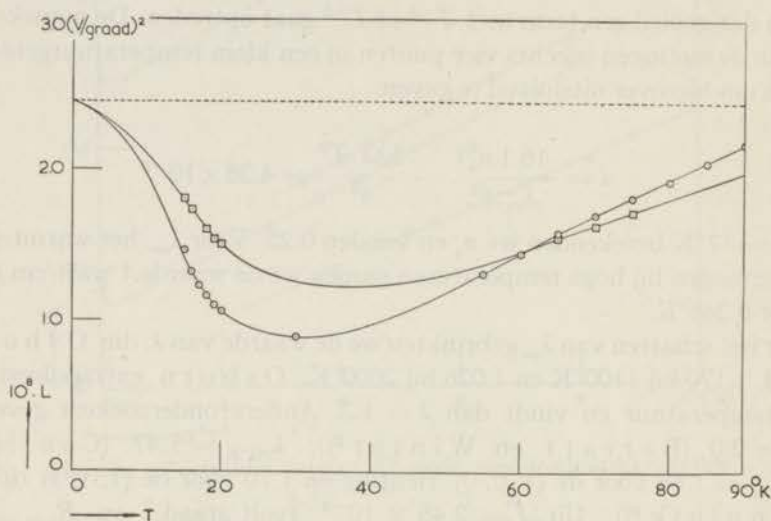


Fig. 34. De parameter van Wiedemann-Franz-Lorentz als functie van de temperatuur.

○ I-37 □ I-38

De kromme van I-38 heeft een duidelijk vlakkere vorm dan die van I-37, hetgeen we niet aan een systematische fout in de metingen menen te moeten wijten. De mogelijkheid, dat de kromme van L tegen T voor verschillende oriëntatie van het kristal een andere vorm heeft, mag niet worden uitgesloten. Het onzuiverste kristal heeft het ondiepste minimum, dat bij de hoogste temperatuur ligt, juist zoals *M a k i n s o n* uit theoretische beschouwingen heeft voorspeld.

In fig. 35 is afgebeeld de veldafhankelijkheid van L berekend uit het totale warmtegeleidingsvermogen van het kristal I-37 bij twee temperaturen (getrokken lijnen).

De L_e , de parameter W.F.L. voor het electronen geleidingsvermogen berekend met behulp van de uit de metingen tussen 11 en 26 kØ geëxtrapoleerde waarde van λ_g , is eveneens voor 20 en 15°K uitgezet (gestreepte krommen).

Omdat L_0 , de waarde van de parameter in veld nul, kleiner dan L_{S_0} is, moet volgens S o n d h e i m e r en W i l s o n in het geval, dat $n_s \neq n_d$, L_e toenemen en na een maximum te hebben bereikt, voor $H = \infty$ tot de oorspronkelijke waarde L_0 naderen. Uit de figuur blijkt, dat L_e hieraan voldoet. Tevens is dan te voorspellen, dat verzadiging van het warmtegeleidingsvermogen bij 20°K zal optreden in een veld van ongeveer 55 kØ en bij 15°K van ongeveer 80 kØ.

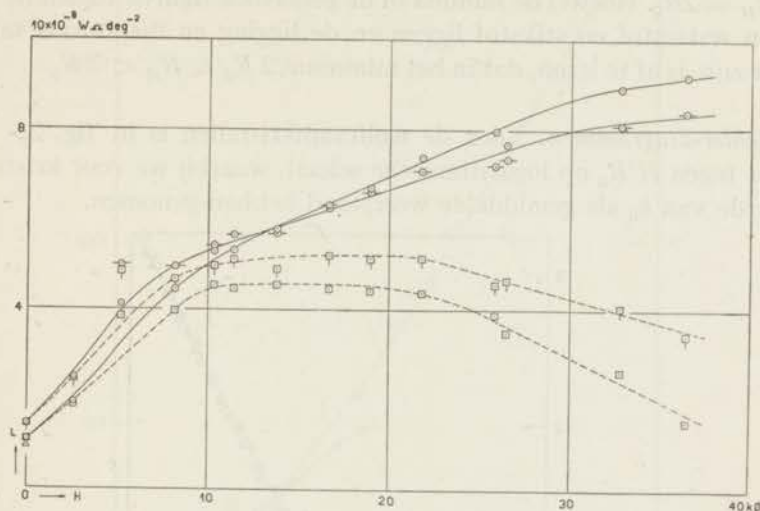


Fig. 35. L en L_e (gestreepte krommen) als functie van de veldsterkte.

○ $T = 20^{\circ}\text{K}$ ○ $T = 15^{\circ}\text{K}$
 □ $T = 20^{\circ}\text{K}$ □ $T = 15^{\circ}\text{K}$

Een voortzetting van de metingen tot in nog sterkere velden of bij temperaturen boven het waterstofgebied is dus gewenst om de theorie te toetsen.

De nauwkeurigheid in de waarde van L_e is klein evenals die van λ_e . Dat de schattingen over de grootte van de velden aan de optimistische kant zijn, zal blijken uit § 5 van dit hoofdstuk.

4. *Temperatuurafhankelijkheid van de elektrische weerstand.* We hebben, aannemende dat de regel van Matthiessen geldt voor wolfram, van de gebruikte kristallen de ideale weerstand berekend en deze op logarithmische schaal tegen de temperatuur uitgezet. Stellen we de elektrische weerstand als één enkele macht van de temperatuur voor $R \sim T^n$, dan is in de vier gevallen uit de grafiek af te lezen $n = 3.51, 3.54, 3.54$ en 3.47 , in overeenstemming met de metingen en berekeningen van G. J. v. d. Berg¹⁾ aan wolframkristallen verricht. Ook hebben wij getracht een formule van de vorm $R = aT^2 + bT^5$ aan de metingen aan te passen door R/T^2 uit te

1) Berg, G. J. van den, Commun. Nr. 274a.

zetten tegen T^3 , zoals bij platina met goed gevolg is gedaan. De resultaten van onze niet zeer nauwkeurige metingen zijn echter niet weer te geven door bovenstaande formule.

De krommen van R_{spec} tegen T in magneetvelden (zie fig. 22 en 29) vertonen alle een minimum, dat bij sterker veld bij hoger temperatuur ligt.

Sondheimer en Wilson geven aan, dat wanneer een minimum optreedt ($n_s - n_d$ moet dan klein zijn), dit bij die temperatuur ligt, waarvoor geldt $R_H = 2R_0$. Hoewel de minima in de genoemde figuren tussen de gebieden van waterstof en stikstof liggen en de ligging en diepte dus tamelijk onzeker zijn, is af te lezen, dat in het minimum $2R_0 < R_H < 3R_0$.

5. *Kohler-diagrammen.* Voor de wolframkristallen is in fig. 36 $\Delta R/R_0$ uitgezet tegen H/R_0 op logaritmische schaal, waarbij we voor kristal I-38 de waarde van b_0 als gemiddelde weerstand hebben genomen.

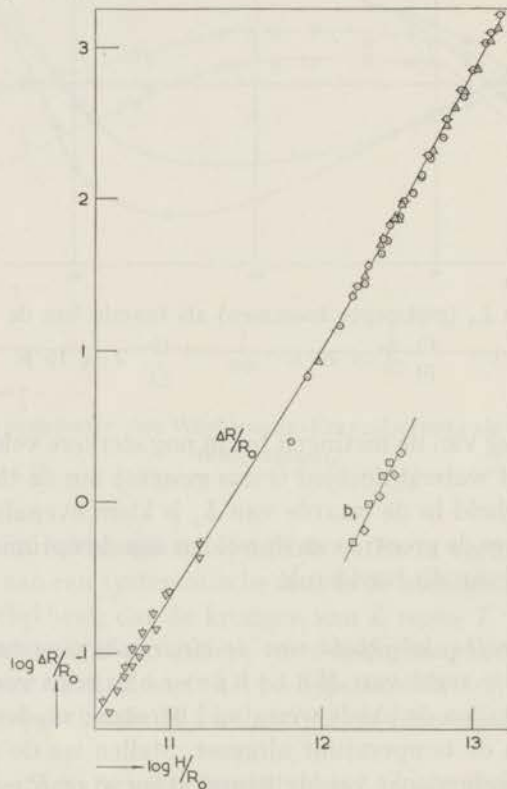


Fig. 36. Kohler-diagram voor wolframkristallen I-37 en I-38.

De rechte lijn volgend uit de punten bij lage temperatuur en sterk veld (dus rechts boven in het diagram) geeft een iets minder dan quadratisch verband. Bij hogere temperaturen en zwakkere velden wordt de helling van de lijn geringer, juist als *J u s t i* voor wolfram aangeeft.

Ook hebben wij in dit diagram b_1 als functie van H/R_0 uitgezet. b_1 is te schrijven als $(H/R_0)^{2.1}$. De iets hogere macht spiegelt zich af in een zwakke toename van de anisotropiefactor met sterker veld (tabel XII).

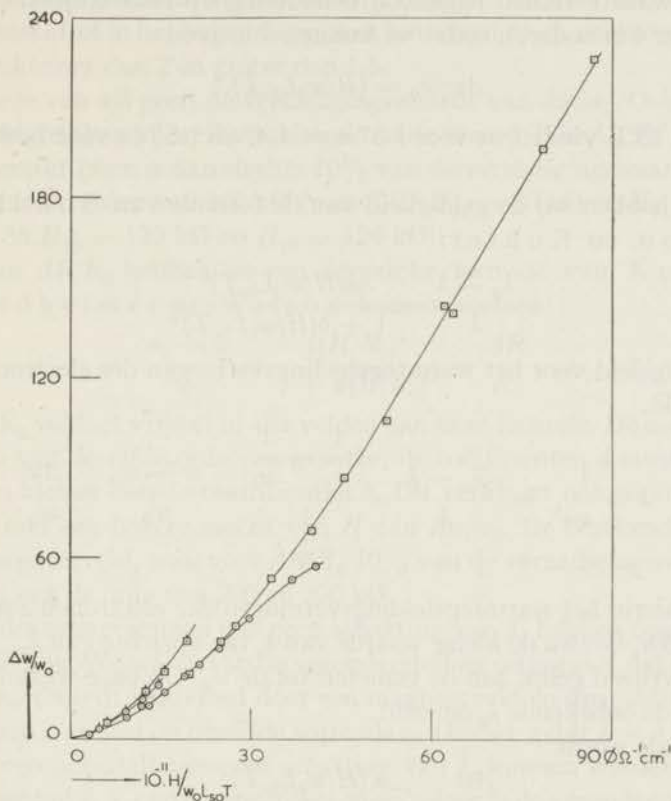


Fig. 37. $\Delta w/w_0$ als functie van $H/w_0 L_{S_0} T$ voor wolframkristallen I-37 en I-38.

I-37	○	$T = 20^\circ\text{K}$	I-38	⊙	$T = 20^\circ\text{K}$
	□	$T = 15^\circ\text{K}$		⊠	$T = 15^\circ\text{K}$

Kohler¹⁾ heeft onze meetpunten aan I-37 tot 26 kØ uitgezet in een diagram van $\Delta w/w_0$ tegen $H/w_0 L_{S_0} T$. Wij hebben ook de punten behorend bij nog sterkere velden en bovendien die van I-38 uitgezet (fig. 37). Zoals men ziet, buigt de kromme bij 20°K af van die bij 15°K. Een vloeiende kromme, waarop alle meetpunten bij willekeurige temperatuur en veldsterkte liggen, kan men eigenlijk ook niet verwachten; wanneer het warmtegeleidingsvermogen een verzadigingswaarde bereikt, zal voor verschillende temperatuur bij verschillende waarde van $H/w_0 L_{S_0} T$ de kromme afbuigen en horizontaal gaan lopen.

Voor het onzuiverder kristal vinden wij twee krommen voor 15 en 20°K; zelfs in het begin vallen de krommen dus niet samen.

1) Kohler, M., Naturwissenschaften 36 (1949) 186; Ann. Physik (6) 6 (1949) 18.

Dat het onmogelijk zal zijn alle meetpunten op één vloeiende kromme te krijgen blijkt wel duidelijk, als men een diagram op logaritmische schaal van $\Delta w/w_0$ tegen $H/w_0 L_{S_0} T$ samenstelt. De meetpunten met uitzondering van die in de zwakste velden liggen bij benadering op rechte lijnen (voor elke temperatuur een andere), zodat we kunnen schrijven

$$\Delta w/w_0 = (H/w_0 L_{S_0} T)^n$$

Bij 20 en 15°K vinden we voor I-37 $n = 1.47$ en 1.53 en voor I-38 $n = 1.46$ en 1.53.

Tot slot hebben wij de geldigheid van de formule van *S o n d h e i m e r* en *W i l s o n*, en *K o h l e r*:

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda} = \frac{a(H/w_0 L_{S_0} T)^2}{1 + b(H/w_0 L_{S_0} T)^2}$$

door hen afgeleid voor het warmtegeleidingsvermogen der electronen, op de proef gesteld.

Daar

$$\lambda = \frac{1}{w}, \text{ is } \frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda} = \frac{\frac{1}{w_0} - \frac{1}{w}}{\frac{1}{w}} = \frac{w - w_0}{w_0} = \frac{\Delta w}{w_0}$$

$1/w_0$ stelt hierin het warmtegeleidingsvermogen der electronen zonder magneetveld voor. Gezien de kleine waarde van λ_g ten opzichte van λ_{tot} , als $H=0$, is deze w_0 vrijwel gelijk aan de gemeten totale w_0 . Op deze wijze is het probleem van de onbekende λ_g omzeild.

De formule wordt:

$$\frac{\Delta w}{w_0} = \frac{a(H/w_0 L_{S_0} T)^2}{1 + b(H/w_0 L_{S_0} T)^2}$$

of

$$1 + b(H/w_0 L_{S_0} T)^2 = \frac{w_0}{\Delta w} \cdot a \cdot (H/w_0 L_{S_0} T)^2$$

of

$$(w_0 L_{S_0} T/H)^2 + b = a \cdot \frac{w_0}{\Delta w}$$

Een grafiek van $(w_0 L_{S_0} T/H)^2$ tegen $w_0/\Delta w$ levert voor beide kristallen bij 15 en 20°K in het gebied van 8 tot en met 36 kØ rechte lijnen op met coëfficiënten a en b als gegeven in onderstaande tabel.

	I-37		I-38	
	20°K	15°K	20°K	15°K
$10^{20} \cdot a$	729	573	1370	1580
$10^{20} \cdot b$	9.99	1.57	25.4	17.4
a/b	730	365	54	91

De punten in de zwakste velden, 2.6 en 5.2 kØ voor I-37 en 10.3 kØ voor I-38 tonen alle een systematische afwijking van het lineaire verband tussen $(w_0 L_{s_0} T/H)^2$ en $w_0/\Delta w$. Steeds blijkt de gemeten $w_0/\Delta w$ te klein of wel $\Delta w/w_0$ te groot, dus de gemeten warmteweerstand groter dan uit de formule zou volgen. Het is alsof in het begin $\Delta w/w_0$ met het magnetisch veld toeneemt met een macht kleiner dan 2 en groter dan 1.5.

De waarde van a/b geeft de verzadigingswaarde van $\Delta w/w_0$. Ook kan men een schatting maken bij welke veldsterkten de term $b(H/w_0 L_{s_0} T)^2$ de waarde 10 heeft bereikt (men is dan slechts 10% van de verzadigingswaarde af). We komen dan tot velden van 100 kØ (voor I-37 $H_{20} = 89$ kØ en $H_{15} = 106$ kØ en voor I-38 $H_{20} = 139$ kØ en $H_{15} = 124$ kØ).

Ook voor $\Delta R/R_0$ hebben we een dergelijke formule van Kohler en van Sondheimer en Wilson kunnen toetsen:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma} = \frac{c(H/R_0)^2}{1 + d(H/R_0)^2} = \frac{\Delta R}{R_0}$$

De $\Delta R/R_0$ voldoet vrijwel in alle velden aan deze formule. De coëfficiënten a en c zijn van dezelfde orde van grootte; de coëfficiënten d evenwel één of twee orden kleiner dan de coëfficiënten b . Dit verklaart ook waarom $\Delta R/R_0$ toeneemt met een hogere macht van H dan $\Delta w/w_0$. De berekende waarden van het magneetveld, waarvoor $\Delta R/R_0$ 10% van de verzadigingswaarde verschilt, zijn van de orde van 200 en 300 kØ.

Dat de draadiagrammen ons geen schatting van λ_g hebben opgeleverd, is nu ook duidelijk. Wij waren van de veronderstelling uitgegaan, dat de roostergeleiding niet wordt beïnvloed door een magneetveld en dus isotroop is, dat λ_e anisotroop is en wel op dezelfde wijze als σ . Omdat geldt $\lambda = \lambda_g + \lambda_e$, had met deze veronderstellingen een schatting van λ_g kunnen worden gemaakt. De coëfficiënten a , b , c en d verschillen en daardoor is de veronderstelling, dat λ_e op dezelfde wijze anisotroop is als σ onhoudbaar.

Het diagram van Kohler zal bij hoge veldsterkten (van de orde van 100 kØ) afwijkingen gaan vertonen in die zin, dat voor elke temperatuur op een andere plaats een afbuiging naar de H/R -as gaat optreden.

6. *Conclusies.* In § 1 van dit hoofdstuk hebben wij vergeleken de waarden van het roostergeleidingsvermogen λ_g door ons verkregen uit de metingen tussen 11 en 26 kØ en die volgend uit een methode door Sondheimer aangegeven. De overeenstemming is bevredigend. Het zo geschatte roostergeleidingsvermogen van wolframkristallen is een factor 10 groter dan dat volgend uit theoretische beschouwingen. Ook bij andere geleiders is een dergelijke afwijking gevonden (zie Hulm¹) en Sondheimer²)).

Uit § 2 blijkt, dat de warmteweerstanden van de vier door ons onderzochte wolframkristallen met grote nauwkeurigheid voldoen aan $w = aT^2 + \beta/T$

1) Hulm, J. K., Proc. Phys. Soc. A **65** (1952) 227.

2) Sondheimer, E. H., Proc. Phys. Soc. A **65** (1952) 561 en 562.

en dat evenals voor verontreinigd tin en lood afwijkingen van deze formule bij lage temperatuur gaan optreden. Hierom is het belangrijk juist bij lage heliumtemperaturen de warmtegeleiding in metalen te onderzoeken. De geheel andere waarden van α en β , die Mendelsohn en Rosenberg voor een wolframstaaf hebben gevonden, wijzen op grote onzuiverheid. De waarde van het aantal vrije electronen per atoom, uit onze metingen berekend op 0.25, is zeer aanvechtbaar gezien de onzekerheid in de numerieke constanten uit de theoretische beschouwingen.

Alleen White heeft aan zuiver zilver een groter warmtegeleidingsvermogen gemeten dan wij aan het wolframkristal I-37.

De parameter W.F.L. heeft voor wolfram een temperatuurafhankelijkheid als door Makinson aangegeven, zoals in § 3 is te zien. Het is waarschijnlijk, dat de vorm van de L, T -krommen van de oriëntatie van het kristal zal afhangen.

De veldafhankelijkheid van L_e , de parameter W.F.L. voor de electronengeleiding, stemt overeen met die uit de rekening van Sondheimer en Wilson. Uit de L_e, H -krommen hebben wij een schatting gemaakt bij welke veldsterkten het electronengeleidingsvermogen vrijwel geheel zal zijn onderdrukt.

Uit § 4 blijkt, dat voor de elektrische weerstand van de vier wolframkristallen ongeveer geldt $R \sim T^{3.5}$. De krommen, welke de weerstand als functie van de temperatuur in sterke velden geven, vertonen een minimum, dat bij toenemende veldsterkte naar hogere temperatuur verschuift en tussen 20 en 60 °K ligt. In deze minima geldt $2R_0 < R_H < 3R_0$. Alleen Milner¹⁾ heeft bij zijn onderzoekingen aan cadmium dergelijke minima gevonden.

De Kohler-diagrammen, in § 5 besproken, hebben bij wolfram voor de elektrische weerstand het algemene verloop voor de even-waardige metalen, zoals ook Justi vond. Kohler heeft uit onze metingen tot 26 kØ aan kristal I-37 voor de verandering van de warmte weerstand een soortgelijk diagram opgemaakt, evenwel niet op logaritmische schaal. Daarin liggen alle meetpunten op één kromme. Bij voortzetting tot 36 kØ blijken de meetpunten voor de kristallen I-37 en I-38 niet op één kromme te liggen.

De voor genoemde kristallen gevonden waarden voor $\Delta w/w_0$ en $\Delta R/R_0$ voldoen zeer nauwkeurig aan formules door Sondheimer en Wilson en door Kohler gegeven. Daaruit moet men concluderen, dat in zeer sterke velden afwijkingen van het Kohler-diagram voor de elektrische weerstand zullen optreden. Bovendien kan men nu schatten in welke velden de elektrische en warmte weerstanden tot een grenswaarde zullen naderen.

Aan het einde van dit proefschrift is een tabel opgenomen, bevattende alle ons bekende metingen over de warmtegeleiding in zuivere metalen met de daarop betrekking hebbende publicaties en het temperatuurgebied, waarin het warmtegeleidingsvermogen van het betreffende metaal is onderzocht.

¹⁾ Milner, C. J., Proc. Roy. Soc. A **160** (1937) 207.

SUMMARY

Results of investigations on the thermal conductivities of four tungsten single crystals, sixteen steel specimens and some pure metals and alloys, which were carried out between 1934 and 1938, are described and discussed in this thesis.

In the preface the historical development of this research since 1930 is summarized. Apparatuses to measure heat conductivity were greatly improved during the course of the research.

In the first chapter, the method for investigating heat conductivity at low temperatures and the apparatuses used in these investigations are described. In order to separate electronic and lattice conductivities, measurements on tungsten single crystals had to be conducted in strong magnetic fields. The dimensions of the apparatus had to be considerably reduced. With the modified apparatus fields of 36.27 kO could be reached in the large magnet of the Kamerlingh Onnes Laboratory.

A general survey of the development of the theory of conduction is given in chapter II (Peierls, Wilson, Makinson, Kroll and Kohler), followed by a treatment of the influence of a magnetic field on conductivity at low temperatures (Sondheimer and Wilson, and Kohler).

In chapter III, results of the investigations on the thermal conductivities of Al, Fe, Ni, Dural, monel metal and some steel samples, prepared and supplied by Hadfields Ltd., Sheffield, are given. These results are discussed and compared with the results of other researchers.

Heat conductivity and electrical resistivity measurements on four tungsten single crystals are described in chapter IV. The single crystals were placed at the disposal of the Kamerlingh Onnes Laboratory by „Philips Nederland N.V.". The first two crystals were very thin ones and served to indicate the general behaviour and order of magnitude of the heat conductivity. The results are shown in figs. 17 and 18. The third crystal, named I-37, whose axis was parallel to the (1,1,1) direction, was very pure and showed no anisotropy. The decrease of heat conductivity, λ , in a magnetic field was considerable, a field of 36.27 kO at 15°K causing a decrease of a factor of 222. A factor of 1300 increase of electrical resistivity was observed under the same circumstances (see figs. 19 through 27 and tables III through IX). Even in these strong fields heat conductivity showed no signs of saturation, as was found in the case of bismuth single crystals by De Haas, Gerritsen and Capel. Their measurements were made at liquid nitrogen temperatures in fields up to 6000 O and at 20°K in a field of 400 O. Thus we did not succeed in separating the electronic (λ_e) and lattice (λ_g) contributions to the heat conductivity (λ). These results were already published in Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Nos. 251*d* and 278*b*.

The fourth crystal, named I-38, whose axis was parallel to the (1, 0, 0) direction, appeared to be less pure than the crystal I-37. It showed anisotropy both in electrical and in heat conductivity, the anisotropy ratios varying respectively from 1.32 to 1.59 and from 1.10 to 1.45. The results of these measurements are to be published in the Commun. shortly (figs. 28 through 31 and tables X through XII in this thesis).

The experimental results on tungsten crystals are compared with theoretical predictions in chapter V.

The first series of measurements in fields up to 25.85 kO had led us to believe that the electronic and lattice contributions to the heat conductivity could be separated for tungsten (see also Commun. No. 251*d*). Assuming that the lattice conductivity is not influenced by magnetic fields, plots of λ versus σ gave straight lines and extrapolating these to $\sigma = 0$, we estimated λ_g to be 0.73 watt/cm degree at 20°K and 0.25 watt/cm degree at 15°K. The extension of the measurements to 36.27 kO has shown that our conclusion was premature. The diagram of λ versus σ (see fig. 32) showed no longer straight lines. S o n d h e i m e r mentioned another method to us. By connecting the points belonging to $H = 0$ and $H = 36.27$ kO for the same temperature by a straight line the abscissus should be λ_g at this temperature. Applying this method we got at 20°K $\lambda_g = 0.78$ watt/cm degree. The agreement between the values obtained by both methods is satisfying and would be better if other values of λ and σ were available. The lattice conductivities of crystals I - 37 and I - 38 are fairly large. There is a discrepancy between theory and experiment concerning these values. From theoretical calculations a value ten times smaller would follow, as is the case with other metals (see ref. 1 and 2 on page 71).

The heat resistivity w of the four tungsten crystals obeys the formula $w = \alpha T^2 + \beta/T$ exactly (fig. 33). At very low temperatures, departure of this formula was found, as was the case with impure tin and lead (H u l m). The values obtained by M e n d e l s s o h n and R o s e n b e r g for a tungsten rod point to the fact that this rod must have been rather impure. From the value of α we calculated the number of free electrons per atom as being 0.25. This value is, however, like the numerical constants in the theoretical considerations, uncertain.

The single crystal I - 37 is one of the best heat conductors. The maximum of λ occurs at about 6.8°K where it reaches the value of approximately 120 watt/cm degree. The only larger values found are those found by W h i t e for very pure silver (190 watt/cm degree).

The Wiedemann-Franz-Lorentz number, L , having the dimensions (volt/degree)², is called in this thesis „parameter“ W.F.L. as it is varying with temperature and field strength. Its temperature dependence is as predicted by M a k i n s o n (figs. 11 and 34). Probably the shape of the L, T -curve is dependent on the orientation of the crystal axes to the heat current. The graph of L_e , the parameter W.F.L. for the electronic conductivity, versus H agrees with that given by S o n d h e i m e r and W i l s o n (fig. 35). As can be seen from this graph, the field strengths at which thermal conductivity will reach a lowest limit are between 55 and 80 kO.

The electrical resistance of the four tungsten crystals obey, almost, a formula $R \sim T^{3.5}$. It is impossible to write $R = aT^2 + bT^5$.

The R, T -curves for strong fields have a minimum, which moves to higher temperature with increasing field strength. In the minima the relation $2R_0 < R_H < 3R_0$ holds. The positions of the minima are rather uncertain, as they lie between 20 and 60°K.

The Kohler-diagram ($\Delta R/R_0$ versus H/R_0 on a logarithmic scale) for tungsten (fig. 36) is similar to that for even-valent metals and to that found by J u s t i for tungsten. K o h l e r for the first time made a diagram of $\Delta w/w_0$ versus $H/w_0 L_{S_0} T$ for our measurements with the crystal I - 37 in fields up to 25.85 kO on a non-logarithmic scale. All points lie on a single curve. We extended the diagram with the points up to 36.27 kO for both crystals I - 37 and I - 38. Different curves for the crystals and for different temperatures are obtained, as may be expected (fig. 37).

The formulae given by S o n d h e i m e r and W i l s o n, and by K o h l e r:

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta w}{w_0} = \frac{a(H/w_0 L_{S_0} T)^2}{1 + b(H/w_0 L_{S_0} T)^2} \quad \text{and} \quad \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma} = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{c(H/R_0)^2}{1 + d(H/R_0)^2}$$

were tested and proved to be valid within experimental error. To prove this we made a plot of $w_0/\Delta w$ versus $(w_0 L_{S_0} T/H)^2$ and obtained a linear relationship, as must follow from

$$a \frac{w_0}{\Delta w} = \left(\frac{w_0 L_{S_0} T}{H} \right)^2 + b.$$

In a similar way we tested the formula for $\Delta R/R_0$. Estimating the field strength at which saturation of heat and electrical conductivity should be observable, we obtained values of 89 to 139 kO and 200 to 300 kO respectively. The Kohler-diagram for the electrical resistance will show deviations in such strong magnetic fields, the curves for different temperatures bending off at different places.

A table containing all papers known to us about investigations of thermal conductivity of pure metals and the temperature region covered has been added at the end.

	Auteurs	Literatuurverwijzing	Temp. gebied °K
Ag	P. van der Leeden	Proefschrift Leiden 1940	14 — 100
	K. Mendelssohn en H. M. Rosenberg	Proc. phys. Soc. A 65 (1952) 385	2 — 43
	G. K. White	Proc. phys. Soc. A 66 (1953) 844	2 — 140
Al	F. A. Andrews, R. T. Webber en D. A. Spöhr	Phys. Rev. (2) 84 (1951) 994	2 — 22
	K. M. en H.M.R.		2 — 46
Au	E. Grüneisen en E. Goens	Z. Phys. 44 (1927) 615, 46 (1927) 151	20 — 290]
	P. van der Leeden	Proefschrift Leiden 1940	14 — 20.4
	K.M. en H.M.R. G. K. White	Proc. phys. Soc. A 66 (1953) 559	2 — 20 2 — 150
Be	E. Grüneisen en H. D. Erlfling	Ann. Physik 38 (1940) 399 binnenkort te verschijnen	20 — 90
	H. M. Rosenberg		2 — 38
Bi	W. J. de Haas, A. N. Gerritsen en W. H. Capel	Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 247c	16.5 — 83
Cd	K.M. en H.M.R.		2 — 20
Ce	H.M.R.		2 — 22
Co	H.M.R.		2 — 42
Cu	W. J. de Haas en H. Bremmer	Commun. No. 243a	14.5 — 20.1
	J. F. Allen en E. Mendoza	Proc. Cambr. phil. Soc. 44 (1948) 280	1.4 — 4.2
	R. Berman en D. K. C. MacDonald	Proc. roy. Soc. A 211 (1952) 122	2 — 90
	K.M. en H.M.R.		2 — 40
	J. Nicol en T. P. Tseng	Phys. Rev. (2) 92 (1953) 1062	0.25 — 4.2
G. K. White	Austr. J. Phys. 6 (1953) 397	1.5 — 160	
Fe	K.M. en H.M.R.		2 — 33
Ga	H.M.R.		2 — 40
Ge	A. Grieco en H. C. Montgomery	Phys. Rev. (2) 86 (1952) 570	298 — 373
	H.M.R.		2 — 90
Hg	W. J. de Haas en H. Bremmer	Commun. No. 243b	2.5 — 4
	J. K. Hulm	Proc. roy. Soc. A 204 (1950) 98	1.5 — 4.3
	R. T. Webber en D. A. Spöhr	Phys. Rev. (2) 91 (1953) 414	1.4 — 2.5
In	W. J. de Haas en H. Bremmer	Commun. No. 220b	2.2 — 9.4
	J. K. Hulm	Proc. roy. Soc. A 204 (1950) 98	1.5 — 4.8
	K.M. en H.M.R. D. P. Detwiler en H. A. Fairbank	Phys. Rev. (2) 88 (1952) 1049	2 — 33 2.13
Ir	H.M.R.		2 — 34
La	H.M.R.		2 — 35
Mg	K.M. en H.M.R.	Phil. Mag. (7) 45 (1954) 73	2 — 48
	H. M. Rosenberg		2 — 35

1) Verder in deze tabel is: „K. Mendelssohn en H. M. R. Rosenberg, Proc. phys. Soc. A **65** (1952) 385 en 388” aangeduid als: „K.M. en H.M.R.”.

2) Eveneens is: „H. M. Rosenberg, binnenkort te verschijnen” verder aangeduid als: „H.M.R.”.

	Auteurs	Literatuurverwijzing	Temp. gebied °K
Mn	K.M. en H.M.R.		2 — 32
Mo	K.M. en H.M.R.		2 — 20
Na	R. Berman en D. K. C. MacDonald	Proc. roy. Soc. A 209 (1951) 368	4 — 90
Nb	H.M.R.		2 — 90
Ni	K.M. en H.M.R.		2 — 25
Pb	W. J. de Haas en H. Bremmer	Commun. No. 214 <i>d</i>	2,6 — 77
	K. Mendelsohn en R.B. Pontius	Phil. Mag. (7) 24 (1937) 777	4,2
	P. van der Leeden	Proefschrift Leiden 1940	10 — 117
	W. J. de Haas en A. Rademakers	Commun. No. 261 <i>e</i>	1,4 — 22,7
	R. T. Webber en D. A. Spohr	Phys. Rev. (2) 84 (1951) 384	2,4 — 4
	H.M.R.		2 — 37
Pd	K.M. en H.M.R.		2 — 30
Pt	P. van der Leeden	Proefschrift Leiden 1940	14 — 20,4
	K.M. en H.M.R.		2 — 32
Rh	K.M. en H.M.R.		2 — 21
Sb	K.M. en H.M.R.		2 — 35
Si	H.M.R.		2 — 90
Sn	W. J. de Haas en H. Bremmer	Commun. No. 214 <i>a</i> en <i>d</i>	2 — 100
	P. van der Leeden	Proefschrift Leiden 1940	14 — 100
	W. J. de Haas en A. Rademakers	Commun. No. 279 <i>b</i>	1,4 — 4,1
	J. K. Hulm	Proc. roy. Soc. A 204 (1950) 98	1,5 — 4,5
	D. P. Detwiler en H. A. Fairbank	Phys. Rev. (2) 88 (1952) 1049	1,5 — 3,6
	H.M.R.		2 — 36
Ta	J. K. Hulm	Proc. roy. Soc. A 204 (1950) 98	1,5 — 4,2
	K.M. en H.M.R.		2 — 21
Ti	K.M. en H.M.R.		2 — 38
Tl	H.M.R.		2 — 31
U	K.M. en H.M.R.		2 — 21
V	H.M.R.		2 — 21
W	E. Grüneisen en H. Adenstedt	Ann. Physik (5) 29 (1937) 597; 31 (1938) 725	20 — 90
	W. J. de Haas en J. de Nobel	Commun. No. 251 <i>d</i>	15 — 90
	J. de Nobel	Commun. No. 278 <i>b</i>	15 — 77
	K.M. en H.M.R.		2 — 42
Zn	K.M. en H.M.R.		2 — 40
Zr	K.M. en H.M.R.		2 — 28

1) Verder in deze tabel is: „K. Mendelsohn en H. M. R. Rosenberg, Proc. phys. Soc. A **65** (1952) 385 en 388” aangeduid als: „K.M. en H.M.R.”.

2) Eveneens is: „H. M. Rosenberg, binnenbort te verschijnen” verder aangeduid als: H.M.R.”.

Name	Address	City
Mr. J. H.
Mrs.
Mr.
Mr.
Mr.
Mr.
Mr.
Mr.
Mr.
Mr.
Mr.
Mr.
Mr.
Mr.
Mr.
Mr.
Mr.
Mr.
Mr.
Mr.

...

CONTENTS

The following are the titles of the papers which have been published in the Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences since the meeting of the Academy at Cambridge, Massachusetts, in 1900.

Published by the American Academy of Arts and Sciences, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

II

The following are the titles of the papers which have been published in the Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences since the meeting of the Academy at Cambridge, Massachusetts, in 1901.

Published by the American Academy of Arts and Sciences, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

III

The following are the titles of the papers which have been published in the Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences since the meeting of the Academy at Cambridge, Massachusetts, in 1902.

Published by the American Academy of Arts and Sciences, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

IV

The following are the titles of the papers which have been published in the Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences since the meeting of the Academy at Cambridge, Massachusetts, in 1903.

Published by the American Academy of Arts and Sciences, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

V

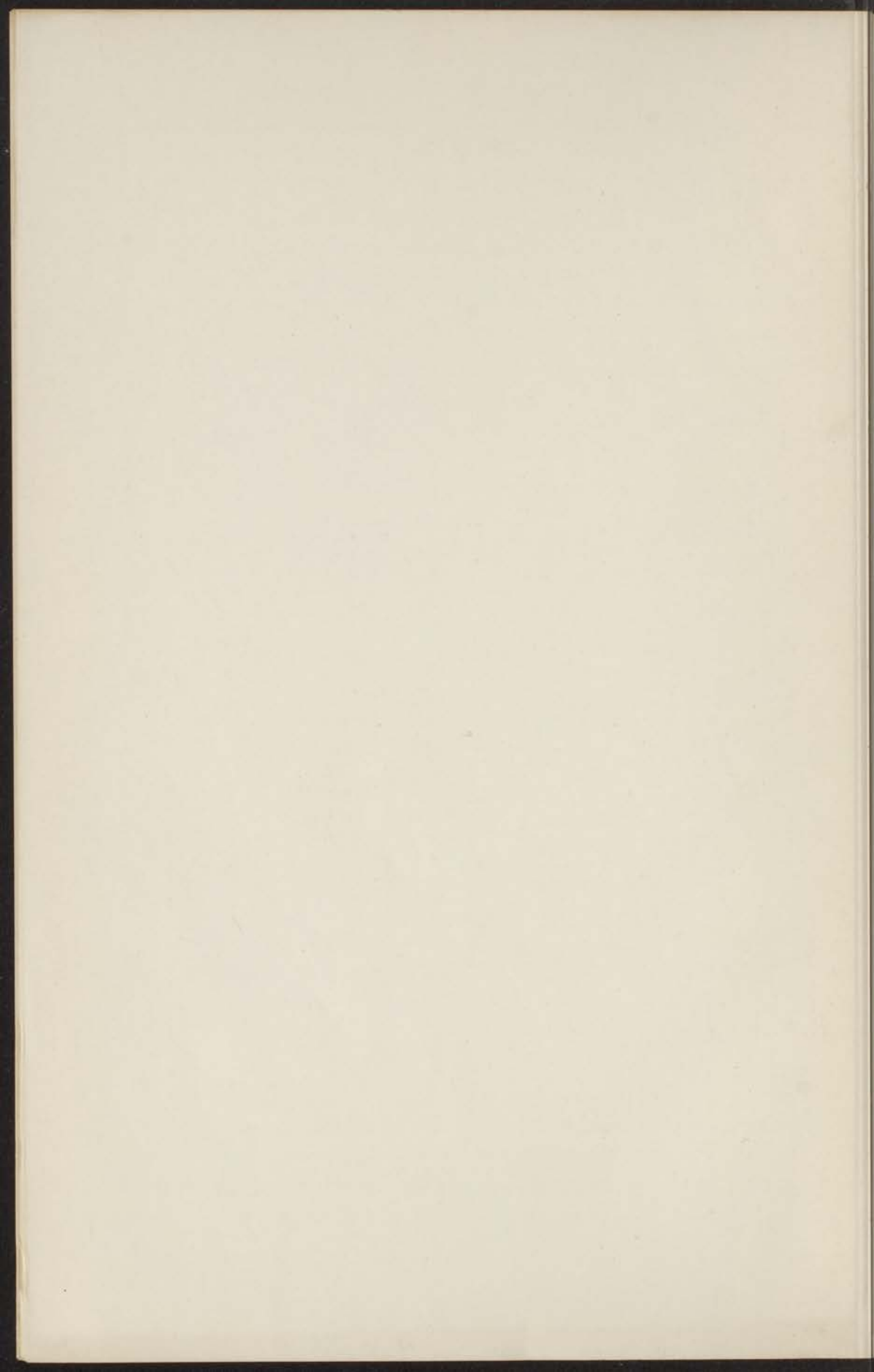
The following are the titles of the papers which have been published in the Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences since the meeting of the Academy at Cambridge, Massachusetts, in 1904.

Published by the American Academy of Arts and Sciences, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

VI

The following are the titles of the papers which have been published in the Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences since the meeting of the Academy at Cambridge, Massachusetts, in 1905.

Published by the American Academy of Arts and Sciences, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.



STELLINGEN

I

De bewering van Hulm, dat Rademakers bij het sprongpunt van tin een sprong in het warmtegeleidingsvermogen zou hebben gevonden, moet berusten op een onjuiste interpretatie van de resultaten.

Hulm, J. K., Proc. roy. Soc. A **204** (1950) 98.
Rademakers, A., Commun. No. 279b.

II

De bewering van Kohler, dat met behulp van enkele waarnemingen van het warmtegeleidingsvermogen in verschillende magneetvelden bij dezelfde temperatuur de waarde van het roostergeleidingsvermogen kan worden berekend, berust op onjuiste onderstellingen.

Kohler, M., Ann. Physik (6) **5** (1949) 187.

III

De empirische formule, die Reid Clement en Quinnell geven voor koolweerstand van het fabrikaat Allen en Bradley als functie van de temperatuur, kan beter worden vervangen door:

$$\log R - p = a/T + b/\sqrt{T}$$

Reid Clement, J. en Quinnell, E. H., Rev. sci. Instr. **23** (1953) 213.

IV

Het is niet eenvoudig van de wijze, waarop de warmtegeleiding van helium van de druk afhangt, zoals Ubbink deze heeft gevonden, in zijn geheel een bevredigende verklaring te geven.

Ubbink, J. J., Commun. No. 273a.

V

Door een kleine wijziging van het toestel van Hammel en Schuch moet het mogelijk zijn te beslissen of ^3He in de heliumfilm of in het gas wordt getransporteerd.

Hammel, E. F. en Schuch, A. F., Phys. Rev. (2) **87** (1952) 154.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

VI

Het verdient aanbeveling meer aandacht te besteden aan de complicaties, die kunnen optreden bij potentiaalmetingen in vloeistoffen met behulp van glaselectroden.

Dole, M., J. chem. Phys. **18** (1950) 573.
Sinclair, E. E. en Martell, A. E., J. chem. Phys.
18 (1950) 224 en 992.

VII

Het verschil tussen de door Allen en Mendoza gemeten waarde van het warmtegeleidingsvermogen van koper en die, welke zij berekenen met behulp van de wet van Wiedemann-Franz-Lorentz, is eenvoudig te verklaren.

Allen, J. F. en Mendoza, E., Proc. Camb. phil.
Soc. **44** (1948) 280.

VIII

De wiskundige beschrijving van kettingreacties en van de vorming van kunstmatige radioactieve stoffen in „Die Radio-Isotope” van Hiller en Jakob kan de toets der critiek niet doorstaan.

Hiller, J. en Jacob, A., Die Radio-Isotope, Urban
en Schwarzenberg, München en Berlijn.

IX

In de leerboeken der natuurkunde voor het Voorbereidend Hoger en Middelbaar Onderwijs wordt veelal een onjuiste definitie van het para- en diamagnetisme gegeven.

Reindersma, W. en van Lohuizen, T., Leer-
boek der Natuurkunde, 2e ronde deel II.
Gerrits, G. C., Leerboek der Natuurkunde III.

X

De zo noodzakelijke vernieuwing van het Voorbereidend Hoger en Middelbaar Onderwijs mag niet leiden tot een uitbreiding van de leerstof. Een groot gevaar schuilt in het meer en meer verwaarlozen van het experiment, waarop het onderwijs in de scheikunde en natuurkunde berust.

XI

Op het algemene beginsel, dat de tot straffen bevoegde meerdere, bedoeld in de Wet op de Krijgstucht, vrij is in het opleggen van een der in die Wet genoemde krijgstuchtelijke straffen, dient een uitzondering te worden gemaakt voor wat betreft de straf van plaatsing in een tuchtklasse (Wet op de Krijgstucht artikel 5 ten 8° juncto de artikelen 18 t/m 23).

1870

...

...

...

112

...

...

113

...

...

114

...

...

115

...

...

