

# GELEIDING VAN WARMTE EN ELECTRICITEIT DOOR METALEN



P. VAN DER LEEDEN

WILHELM  
LABORATORIA  
2001 11 15 14:52  
Tel. 071-527 43 66 / 67

Universiteit Leiden



1 481 187 6

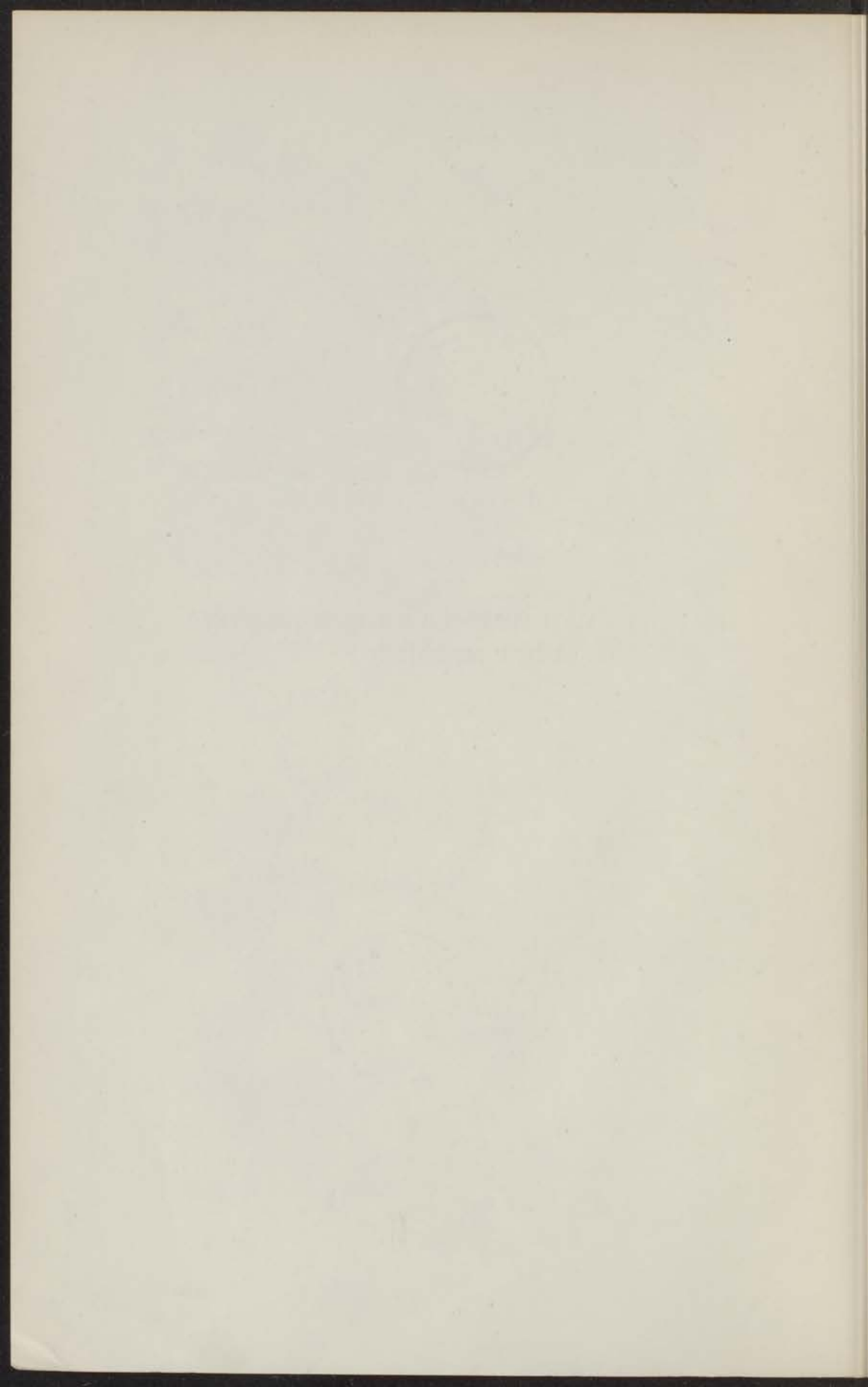
GELEIDING VAN  
WARMTE EN ELECTRICITEIT  
DOOR METALEN



GELEIDING VAN WARMTE EN ELECTRICITEIT  
DOOR METALEN.

PETER VAN DER LEEDEN

kast dissertaties



# GELEIDING VAN WARMTE EN ELECTRICITEIT DOOR METALEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING  
VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN  
DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN  
DE RIJSUNIVERSITEIT TE LEIDEN,  
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAG-  
NIFICUS DR. FRED. MULLER, HOOG-  
LEERAAR IN DE FACULTEIT DER  
LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,  
VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN  
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN  
OP VRIJDAG 5 JULI 1940, DES NAMID-  
DAGS TE 3 UUR, DOOR

PIETER VAN DER LEEDEN

GEBOREN TE 's-GRAVENHAGE.



GEDRUKT BIJ DRUKKERIJ WALTMAN, KOORNMARKT 62, TE DELFT

GELEIDING VAN  
WARMTE EN ELECTRICITEIT  
DOOR METALEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING  
VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN  
DE WIS EN NATUURKUNDE AAN  
DE UNIVERSITEIT TE LEIDEN  
OP DRAC VAN DEN RECTOR MAG.  
HERNUS DE ERFD. MULLER, HOOG-  
LEREARES A DE FACULTEIT DER  
LETTEREN EN WISBEWEGTE  
VOOR DE NATUURKUNDE  
NATUURKUNDE  
DE VERVOLGING VAN HET  
WIS EN



PETER VAN DER LINDEN



PRINTED BY ...



AAN MIJN OUDERS.

AAN NINI.



FOR THE  
LIBRARY



INHOUD.

Hoofdstuk I. Overzicht van de Staat.

1. Het gebied, de bevolking en de administratie van de Nederlandsche West-Indië	1
2. Over de geschiedenis van de West-Indië	12
3. De bestuursvorm van de West-Indië	16
4. Het recht van de West-Indië	20
5. De economische verhoudingen van de West-Indië	23
6. De administratieve verhoudingen van de West-Indië	27
7. De wetten, welke de West-Indië betreffen	31
8. De administratieve verhoudingen van de West-Indië	35
9. De economische verhoudingen van de West-Indië	39
10. De administratieve verhoudingen van de West-Indië	43
11. De economische verhoudingen van de West-Indië	47
12. De administratieve verhoudingen van de West-Indië	51



Hoofdstuk II. De administratieve verhoudingen.

1. Algemeene overzichten van de administratieve verhoudingen van de West-Indië	55
2. De administratieve verhoudingen van de West-Indië	59
3. De economische verhoudingen van de West-Indië	63
4. De administratieve verhoudingen van de West-Indië	67

PROMOTOR: PROF. DR. W. J. DE HAAS.



PROMOTOR PROF. DR. W. J. DE VRIES



## INHOUD.

	blz.
<i>Hoofdstuk I. Overzicht van de theorie</i> . . . . .	11-35
§ 1. Inleiding. Successen en moeilijkheden van de klassieke theorieën . . . . .	11
§ 2. Over cohaesie van vaste stoffen . . . . .	13
§ 3. De hypothese van de vrije electronen . . . . .	16
§ 4. Het probleem der elektrische geleiding in groote trekken . . . . .	20
§ 5. De eigen-trillingen van het rooster . . . . .	23
§ 6. De thermische beweging van het rooster . . . . .	25
§ 7. De wijze, waarop de evenwichtstoestand van een afgesloten stelsel van electronen in een ionen-tralie bereikt wordt . . . . .	27
§ 8. De theorie van BLOCH voor de elektrische weerstand van zuivere metalen . . . . .	28
§ 9. De theorieën van PEIERLS voor de elektrische weerstand van zuivere metalen . . . . .	30
§ 10. De warmtegeleiding van zuivere metalen . . . . .	31
§ 11. De electriciteits- en warmtegeleiding voor het geval, dat de verstrooiing van de electronen hoofdzakelijk door de permanente storingen geschiedt . . . . .	32
§ 12. De elektrische weerstand van een reëel metaal . . . . .	33
LITERATUUR . . . . .	35
<i>Hoofdstuk II. Experimenteele methoden</i> . . . . .	36-88
§ 1. Algemeene opmerkingen over de methoden ter bepaling van de warmte weerstand . . . . .	36
§ 2. De temperatuurmeting . . . . .	46
§ 3. De bepaling van de stookenergie . . . . .	50
§ 4. De vormfactor . . . . .	52

	blz.
§ 5. De factoren, die de vorm en de dimensies van de weerstanden bij de methode van JAEGER en DIESSELHORST bepalen . . . . .	52
§ 6. De verschillende apparaten, zooals die bij de methode van JAEGER en DIESSELHORST gebruikt werden . . . . .	57
§ 7. De berekening van de resultaten bij de metingen volgens de methode van JAEGER en DIESSELHORST	63
§ 8. Discussie van de bronnen van systematische fouten	69
§ 9. Grafische interpolatiemethode . . . . .	74
§ 10. De tweede gebruikte methode . . . . .	76
§ 11. Constructie en calibratie der thermometers . .	79
LITERATUUR . . . . .	87
<i>Hoofdstuk III. Experimenteele resultaten . . . . .</i>	<i>89-171</i>
§ 1. Inleiding . . . . .	89
§ 2. Lood . . . . .	91
§ 3. Tin . . . . .	106
§ 4. Enkele metingen aan een tinéénkristal . . . .	115
§ 5. Zilver . . . . .	118
§ 6. Goud . . . . .	137
§ 7. Platina . . . . .	148
§ 8. Een vaste oplossing van Tin in Lood . . . .	163
§ 9. Conclusies uit de experimenteele resultaten . .	167
LITERATUUR . . . . .	171
SUMMARY . . . . .	173

## HOOFDSTUK I.

### OVERZICHT VAN DE THEORIË.

#### § 1. Inleiding. Successen en moeilijkheden van de klassieke theorieën.

De experimenteele onderscheiding van de stoffen in (electrische) geleiders en isolatoren is reeds vroeg gemaakt. In de eerst veel later ontstane electronentheorieën beschrijft men dit verschil met behulp van de hypothese, dat in een geleider „vrije” electronen voorkomen. De theorieën van RIECKE, DRUDE, LORENTZ en BOHR 1) beschrijven de electrische weerstand als een gevolg van de botsingen van deze electronen met de ionenrompen. De rekenwijze heeft een zekere analogie met de in de kinetische gastheorie gebruikelijke. Teneinde de experimenteel gevonden temperatuurafhankelijkheid van de *electrische weerstand* te verkrijgen, moet men dan de weinig plausibele onderstelling maken, dat de botsingsdiameter van de temperatuur afhangt. In de verhouding van de warmte- en electrische weerstand ( $\varrho$  en  $R$ ) komt deze grootheid niet voor. De experimenteele wet van WIEDEMANN-FRANZ 2) welke beweert, dat de verhouding  $\frac{R}{\varrho T}$  een universeele constante \*) is, kon hiermee op ongedwongen wijze verklaard worden. Verschillende andere eigenschappen van metalen, zooals hun groot *reflectievermogen*, volgden uit deze theorieën. De verklaring van de gevonden *soortelijke warmte*, het *paramagnetisme*, \*\*) en de *temperatuurafhankelijkheid van de electrische weerstand* gelukten slechts met behulp van weinig plausibele onderstellingen.

De verdere ontwikkeling heeft geleerd, dat de *quantummecha-*

\*) De waarde, welke Drude voor deze constante afleidde ( $3 \cdot \frac{k^2}{e^2}$ ), is beter in overeenstemming met het experiment, dan die, welke volgt uit de meer nauwkeurige theorie van Lorentz. ( $2 \cdot \frac{k^2}{e^2}$ ).

\*\*) Volgens het equipartitie-theorema moest men een soortelijke warmte van  $\frac{3}{2} \cdot k$  per vrij electron vinden. Daar de regel van Dulong en Petit ook voor metalen gold, moest men concludeeren, dat het aantal vrije electronen per atoom klein was ten opzichte van 1. In de klassieke theorieën is elk magnetisme uitgesloten, zooals Mejuffrouw Dr. J. H. van Leeuwen 9) aantoonde.

nica deze eigenschappen op minder gedwongen wijze kon verklaren. De eerste consequentie van de nieuwe opvattingen was de toepassing van de FERMI- DIRAC- in plaats van de MAXWELL-BOLTZMANN- statistiek. Hiermede kon SOMMERFELD <sup>3)</sup> verklaren, waarom de bijdrage van de electronen tot de soortelijke warmte zoo klein is. PAULI <sup>4)</sup> toonde aan, dat het bestaan van het paramagnetisme nu eveneens begrepen kon worden. \*) Deze theorieën werken eveneens met de hypothese van de „vrije” electronen. Later heeft men aannemelijk kunnen maken, waarom „vrije” electronen optreden. Ook de electriciteits- en de warmtegeleiding kan men thans theoretisch beter beschrijven. De ontdekking van LAUE, <sup>5)</sup> dat de vaste stof een periodieke opbouw vertoont, bleek voor deze theorieën van belang.

In de volgende paragrafen zal getracht worden een beknopt overzicht te geven van:

1. de ideeën, die aan de metaaltheorie in haar huidigen vorm ten grondslag liggen.
2. de voornaamste benaderingen, die bij de uitwerking dezer ideeën gemaakt worden, teneinde de berekeningen uitvoerbaar te maken. \*\*)

De in hoofdstuk III te beschrijven metingen over de electriche- en warmte-weerstand van metalen vormen een bijdrage tot de kennis van deze eigenschappen van metalen; deze eigenschappen zelve vormen echter een (niet eens zeer essentieel \*\*\*) detail van onze kennis van de metallische toestand. Met de volgende paragrafen wordt in de eerste plaats beoogd, het den lezer eeniger-

\*) De orden van grootte werden voor beide verschijnselen voorspeld en waren in redelijke overeenstemming met de experimenteele gegevens. De verschijnselen zijn beiden een gevolg van het feit, dat slechts een klein gedeelte van de „vrije” electronen onder invloed van uitwendige storingen (temperatuur- of magneetveld) in andere toestanden kunnen overgaan (zie ook pag. 17).

\*\*) Er moge hier reeds op gewezen worden, dat deze benaderingen allerminst aan het probleem, de metallieke toestand als geheel te beschrijven complex, zijn aangepast. Veeleer is de verwaarloozing aangewezen door de te onderzoeken eigenschap. Als voorbeeld moge dienen het electriche geleidingsvermogen van ijzer, dat zonder wisselwerking der electronen onderling berekend wordt, terwijl de ferromagnetische eigenschappen berekend worden met deze wisselwerking als voornaamste „term”.

\*\*\*) Althans de absolute waarde en temperatuurafhankelijkheid van het geleidingsvermogen.

mate mogelijk te maken, de plaats van deze detail-bijdrage in het geheel te kunnen overzien; immers de studie van het geheele theoretische en experimenteële materiaal is voor den slechts zijdelings geïnteresseerden lezer een practische onmogelijkheid.

De toetsing van theoretische uitspraken aan het experiment, welke het voornaamste doel van de in hoofdstuk III te bespreken metingen vormt, is slechts mogelijk, indien men *de uiteindelijke resultaten van beiden, benevens de eraan verbonden onzekerheden*, kent. Het blijkt uit de literatuur, dat theoretici en experimentatoren de beteekenis van elkanders resultaten dikwijls onvoldoende kennen, soms over en weer overschatten.

In de volgende paragrafen zal een poging worden gedaan de theoretische uitspraken en de eraan verbonden onzekerheden, uiteen te zetten.

Bij de toetsing aan het experiment, welke in hoofdstuk III ter sprake zal komen, wordt dan op dit overzicht teruggegrepen. In hoofdstuk III, § 9 zullen de eindconclusies samengevat worden.

## § 2. Over cohaesie van vaste stoffen.

De ervaring heeft geleerd, dat, wanneer een groot aantal (gelijksoortige) kernen en een zoodanig aantal electronen, dat het geheel electrisch neutraal is, zich bij een voldoende lage temperatuur in een gegeven volume bevinden, de laagste energietoestand beantwoordt aan een vaste stof. \*) *Dit optreden van de vaste stof moet als een der belangrijkste eigenschappen der materie beschouwd worden.* De metalen zijn daarbij gekenmerkt door hun groot geleidingsvermogen voor electriciteit. Uit de vergelijking van het atoomvolume (in de vaste toestand) en de botsingsdiameter kan men afleiden, dat de afzonderlijke ionenrompen bij de overgang van de gasvormige in de vaste phase weinig verandering zullen ondergaan.

De *bindingsenergie* bij het absolute nulpunt kan men nu in de volgende deelen splitsen \*\*):

\*) Helium vormt hierop waarschijnlijk een uitzondering.

\*\*\*) Hierbij wordt zoowel de verandering van de kinetische, als van de potentieele energie binnen de ionenrompen verwaarloosd. Indien het ter beschikking gestelde volume aanzienlijk kleiner is dan het „normale” atoomvolume, is dit niet geoorloofd. Deze splitsing omvat niet alle termen; zij is slechts een grove schematisering.

- a. *Electrostatistische energie* tengevolge van
1. de afstooting van de ionenrompen onderling.
  2. de afstooting van de resteerende (valentie-)electronen.
  3. de attractie tusschen deze electronen en de ionen.
- b. *Kinetische energie* van
1. de ionen.
  2. de electronen.

Aan een volledige theorie van de metallieke toestand zou men als eerste eisch moeten stellen, dat zij (naast het bestaan van het geleidingsvermogen) het optreden van de vaste stof en hare structuur kon berekenen. In deze algemeenheid is het probleem niet opgelost. Zij zou de verdampingswarmte en het verband tusschen volume en druk bij het absolute nulpunt geven.

Een volgende stap is, dat men het optreden van de vaste stof plausibel \*) vindt, of als gegeven beschouwt en tracht de structuur van de vaste modificatie te berekenen. Hiervan is de berekening van FUCHS voor koper een voorbeeld. De electrostatistische energieën zijn het grootst, de kinetische energie van de electronen is hiermede vergelijkbaar; de nulpuntsenergie van de ionenrompen is tengevolge van hun grootere massa klein, vergeleken met deze laatste. Wanneer men ook de structuur als gegeven beschouwt, staan verschillende mogelijkheden voor de wijze van berekening open:

1. *Het ruimtelijk-periodiek stelsel van elkaar beïnvloedende atomen.*

Deze methode van berekenen heeft slechts in zeer bepaalde gevallen eenige zin, b.v. in verband met de begrippen *overlappende s- en d-band* bij de overgangsmetalen. Dat zij voor werkelijke berekeningen ongeschikt is, vindt zijn oorzaak in de sterke wisselwerking tusschen de atomen, welke tengevolge van hun geringe onderlinge afstand zoo groot is, dat de in het vrije atoom voorkomende koppelingen doorbroken worden. Deze koppelingen zijn te bezwaarlijk om in de rekening medegenomen te worden. Hieraan beantwoordt de rekenwijze, welke bekend staat als:

\*) Dat een periodieke structuur in zekere zin tot een extremum leidt, blijkt uit het feit, dat de verandering van de energie een even functie is van de afwijkingen der ionen uit hun oorspronkelijke toestand.



## 2. De methode van het „Selfconsistent field” van Hartree. 7)

Van alle „gedetailleerde” wisselwerkingen tusschen de electronen onderling wordt hierbij afgezien. Slechts die gezamenlijke invloed van alle electronen op één ander wordt in aanmerking genomen, welke zich laat beschrijven door een potentiaalfunctie. Aan deze potentiaalfunctie legt men dan de eisch op, dat de uit de oplossing volgende dichtheidsverdeling der electronen tezamen met het veld der kernen, haar juist tevoorschijn roept. Men heeft daarbij rekening te houden met het PAULI-principe. Deze in de SCHRÖDINGER vergelijking optredende onbekende potentiaalfunctie kan door successive approximatie gevonden worden. Teneinde een snelle convergentie te verkrijgen, kiest men de nulde benadering zoo dicht mogelijk bij het te verwachten eindresultaat. De gedetailleerde correlatie tusschen de electronenposities kan bij deze rekenwijze *niet* tot uitdrukking komen. Zij kan een belangrijke invloed op de energie hebben. Dat deze invloed inderdaad groot is, vormt de basis van:

## 3. De methode van Wigner-Seitz. 8)

WIGNER en SEITZ gaan uit van de hypothese, dat in een (éénwaardig) metaal steeds één (niet steeds hetzelfde) electron met zin aan één ion toegevoegd kan worden en wel als volgt: om elk der ionen denken zij zich een polyeder en deze onderling gelijkvormig. \*) De ruimte binnen zoo'n polyeder „behoort” bij het in het symmetrie-centrum gelegen ion. Bevindt een electron zich binnen de polyeder, dan „behoort” het bij het er in gelegen ion. De dichtheid van de electronen op de polyedervlakken is een extremum voor verplaatsingen loodrecht erop. Zij berekenen nu de laagste energietoestand van een electron binnen de polyeder en beschouwen het potentiaalveld van de ionenromp als (onveranderd) gegeven, met als randconditie  $\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$ . Om de rekening uitvoerbaar te maken, vervangen zij de polyeder door een bol met gelijke inhoud. Deze twee lichamen wijken voor een vlak gecentreerd kubisch rooster weinig van elkaar af.

\*) Men vindt deze polyeders als volgt: Van één ion uit trekt men de verbindingslijnen met alle dichtbij gelegen ionen. De ruimte binnen de hierop aan te brengen middelloodvlakken is de polyeder.

De kinetische translatieenergie van de electronen wordt eenvoudig bij de zoo gevonden energie opgeteld. Deze wordt berekend volgens de formule van FERMI <sup>9)</sup> voor volkomen vrije electronen. De gemiddelde kinetische energie der electronen is groot vergeleken met de thermische energie  $kT$ .

Met deze laatste twee methoden berekent men de bindingsenergie. Zij zijn echter (gewoonlijk) niet nauwkeurig genoeg om het verschil in bindingsenergie tusschen de kubisch ruimtelijk- en kubisch vlakgecentreerde structuur te berekenen. \*) Voor een beschrijving van het geleidingsvermogen zijn deze rekenwijzen ongeschikt.

### § 3. De hypothese van de vrije electronen.

#### a. *Het model van Sommerfeld.* <sup>3)</sup>.

In de quantumtheoretische behandeling van de metallieke toestand nam SOMMERFELD de hypothese van de vrije electronen uit de klassieke theorie over. Hij maakte de volgende *vereenvoudigende onderstellingen*:

- 1°. De ladingen der ionen worden homogeen verdeeld gedacht, evenals die der vrije electronen, d.w.z. er ontstaat een potentiaal put van constante diepte.
- 2°. Het aantal vrije electronen beantwoordt aan één per ion (voor een éénwaardig metaal).
- 3°. De (ongeladen) electronen bewegen onafhankelijk van elkaar in de potentiaal put.

De laatste onderstelling maakt, dat de berekening van de eigen toestanden van de electronen mogelijk is, het wordt een z.g. *één-electron-probleem*. Eerst wanneer de statistiek toegepast wordt, bemerkt men in de rekening door het voor de electronen geldende PAULI-principe, dat er meer dan één electron in de potentiaal put aanwezig is. Dit model bevat *alle essentiele punten*, noodig om te kunnen inzien, waarom de *soortelijke warmte van de electronen* zoo klein is en geeft bovendien (de later juist gebleken) temperatuurafhankelijkheid van deze grootheid. Essentieel is overigens, dat als gevolg van het PAULI-principe de FERMI-DIRAC-statistiek

\*) Zoolang men de polyeder door een bol vervangt, is dit zelfs onmogelijk.

toegepast moet worden. De theorie van PAULI <sup>4)</sup> over het *paramagnetisme der geleidingselectronen* is geheel op dezelfde leest geschoeid.

Over de voor beide theorieën essentiele FERMI-DIRAC-statistiek moge nog een enkel woord gezegd worden. Zij volgt uit het evenwicht tusschen een klassiek gas (MAXWELL-BOLTZMANN-statistiek) en dat van een aantal deeltjes, waarvoor het PAULI-principe geldt. De groote dichtheid van de electronen in een metaal tezamen met dit principe is oorzaak, dat slechts zeer weinig electronen op energieniveau's geplaatst kunnen worden, welke een afstand  $\ll kT$  van het hoogste niveau af gelegen zijn. Voor alle experimenteel bereikbare temperaturen is de energie  $E_0$  van het hoogst bezette niveau  $\gg kT$ . Dientengevolge spelen slechts de *electronen in de hoogste energieniveau's* ( $E \cong E_0$ ), bij al die verschijnselen, waarbij geen groote energiequanta ter beschikking staan, \*) een essentiele rol. Zoo is de kleine soortelijke warmte van de electronen en diens evenredigheid met  $T$  een gevolg van het feit, dat slechts een gedeelte van de orde van grootte  $\frac{kT}{E_0}$  in staat is bij verwarming over  $\Delta T$  een energie  $k \Delta T$  op te nemen (dus  $C_{e1} \sim T$ ).

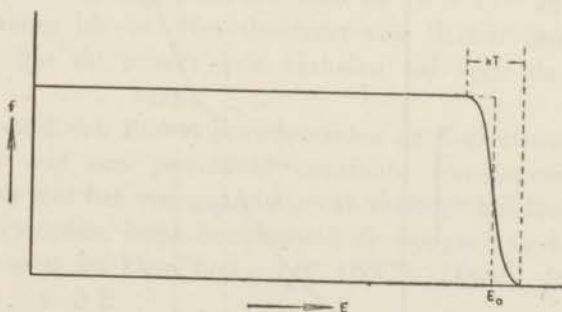


Fig. I, 1.

Indien men met het model van SOMMERFELD een eindige elektrische weerstand wil verkrijgen, moet men zomaar een „vrije weglengte” invoeren. Wat betreft de geleidingstheorie, is er hier geen vooruitgang t.o.v. de klassieke theorie; zowel de hypothese

\*) Hiertoe behooren niet: absorbtie van Röntgenstralen, diffractie van electronenstralen, reflectie van ultraviolet licht, enz.



der „vrije” electronen als de phenomenologische vrije weglengte (stootdiameter) uit de klassieke theorieën zijn gebleven.

b. *Het theorema van Bloch.*<sup>10)</sup>

Een eerste stap tot *verklaring der „vrije” electronen* vormt een stelling, welke BLOCH bewees. In het model van SOMMERFELD handhaafde hij de onderstellingen 2 en 3; 1 echter verving hij door: 1'. De ladingen van alle ionen en „vrije” electronen veroorzaken tezamen een in de drie ruimtelijke hoofdrichtingen periodiek potentiaalveld.

Hij toonde aan, dat een electron in zoo'n potentiaalveld gemiddeld \*) éénparig door het rooster beweegt. Dit geldt voor *alle* electronen (zoowel in geleiders als ook in isolatoren), d.w.z. voor de electronen van de K-schil evenzeer als voor de valentie-electronen. De beteekenis van het begrip vrij electron moet dus nog nader gespecificeerd worden, indien men hiermede slechts de valentie-electronen in het metaal mee wil aanduiden.

Met het handhaven van 3° bleef het een één-electron-probleem

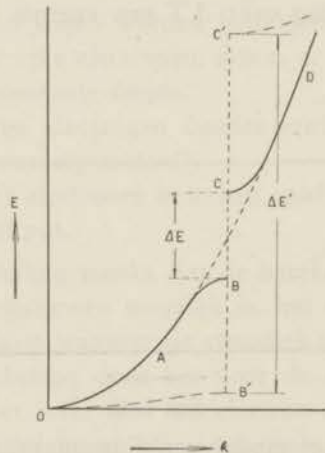


Fig. I. 2.

Als gevolg van het periodieke potentiaalveld is het quotient impuls gedeeld door snelheid, de z.g. „effectieve massa”, niet meer

\*) De middeling van de snelheid moet plaats hebben over een *weg* welke lang is t.o.v. de identiteitsafstand in de voortbewegingsrichting.

constant. De effectieve massa is een maat voor de arbeid, welke op een electron verricht moet worden om het een zekere versnelling te geven. De energie vertoont als functie van de impuls een discontinuïteit bij impulsen (golfgetallen), welke aan de periodiciteit van het rooster in de voortbewegingsrichting beantwoorden (zie fig. I, 2). De effectieve massa wordt gegeven door  $\frac{\hbar^2}{d^2 E}$ . In

fig. I, 2 heeft dus een electron bij O een positieve, bij B een negatieve, bij A een oneindige effectieve massa. Electronen met een impuls, welke aan de discontinuïteit bij B beantwoordt worden, aan het ionenrooster gereflecteerd. De reflectie- of discontinuïteitsconditie vertoont een diepgaande analogie met die van BRAGG voor Röntgenstralen.

c. De „K“-electronen in de beschrijvingswijze van Bloch.

Indien men zich een ideaal rooster van uitsluitend kernen en één electron met geringe energie gegeven denkt, zou men zich kunnen voorstellen, dat dit electron gedurende een bepaalde, vrij lange tijd in de practisch ongestoorde K-schaal om de  $n^{\text{de}}$  kern beweegt. Vervolgens zal het b.v. naar de  $(n + 1)^{\text{ste}}$  kern gaan en daar evenlang blijven. Het theorema van BLOCH beteekent dan ongeveer, dat dit proces zich herhalen zal voor de  $(n + 2)^{\text{de}}$ ,  $(n + 3)^{\text{de}}$  . . . kern.

In het beeld van BLOCH beantwoorden de K-electronen dus aan electronen met een gemiddeld constante translatiesnelheid. In vergelijking met het voorgaande geval verloopt het lijnstuk OAB, nu OB' geworden, bijna horizontaal; de hoogte van het punt B' boven de as is nu klein t.o.v.  $\Delta E'$  ( $B'C'$ ). D.w.z., de translatie snelheid  $(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial E}{\partial k})$  is zeer gering, de effectieve massa  $\frac{\hbar^2}{\partial^2 E}$  zeer groot. De K-electronen zijn dus wel vrij in deze zin; zij

dragen echter toch niet tot de geleiding bij. Heeft men n.l. aan het rooster (met N kernen)  $2N$  electronen toegevoegd, dan is de energieband (OB') gevuld; er kunnen tengevolge van het PAULI-principe geen electronen meer in ondergebracht worden. N van

deze electronen bewegen naar „links”; aan elk dezer electronen kan men een electron, dat met dezelfde snelheid naar „rechts” loopt, toevoegen. Zoolang alle electronen in de band (OB') blijven, is het *onmogelijk* een overschot van naar „links” bewegende electronen te verkrijgen door het aanleggen van een electricch veld. De thermische energie  $kT$  is veel kleiner dan  $\Delta E'$  voor deze electronen; in een andere band kunnen zij dus niet komen. Deze hypothetische stof zou dus een isolator zijn.

d. *De zônes van Brillouin.* <sup>11)</sup>

Indien we onder c. uitgegaan waren van het veld van de kernen tezamen met *alle* electronen, zou de beweging van de „K”-electronen slechts weinig verandering ondergaan hebben; zij onder vinden bijna uitsluitend de invloed van de groote kernlading.

Men denke zich nu alle electronen in zoo'n potentiaalveld in zoo laag mogelijke energietoestanden (zonder in strijd te komen met het PAULI-principe). De electronen kan men dan in groepen indeelen. De ionenrompen laat men, wat deze indeeling betreft, buiten beschouwing; zij vormen afgesloten banden evenals de K-electronen. De valentie-electronen kunnen nu o.a. de eerstvolgende band, de z.g. eerste *zône van Brillouin*:

- 1°. geheel vullen,
- 2°. ten deele vullen. \*)

In het eerste geval dragen zij niet tot de geleiding bij; het argument, dat onder c. voor de „K”-electronen aangeduid werd, geldt ook voor hen. \*\*). De stof is een *isolator*.

In het tweede geval vervalt dit argument; de stof is een *geleider*. Hiermede is de tweede eigenschap van de vaste stoffen, d.w.z. de mogelijkheid ze (scherp) in te deelen in geleiders en isolatoren, veel duidelijker geworden.

§ 4. Het probleem der electriche geleiding in groote trekken.

De probleemstelling kan men als volgt formuleeren: gegeven een ruimtelijk zeer uitgebreid, bekend rooster van ionen met be-

\*) De energieintervallen van opvolgende zônes kunnen eventueel „overlappen”.

\*\*\*) Zoolang tenminste  $kT \ll \Delta E$ ; is  $kT \sim \Delta E$  dan is de stof een halfgeleider.

kende (bijna periodieke) \*) structuur en potentiaalverdeling en hierin een aantal valentie-electronen; hoe groot wordt de stroomdichtheid als functie van een (ruimtelijk constante) gradient van de elektrische potentiaal bij een gegeven temperatuur?

Als voornaamste benadering in de meest gangbare theorieën, o.a. in die van Bloch <sup>12)</sup> en Peierls <sup>13)</sup>, is te beschouwen, dat de wisselwerking tusschen de electronen verwaarloosd wordt, voor zoover deze niet door een potentiaalveld („selfconsistent-field”) beschreven kan worden, \*\*). Deze theorieën behooren dus tot de „één-electron-theorieën”. De gevolgen hiervan zijn niet te overzien, zooals hiervoor reeds vermeld werd. \*\*\*). In den vervolge zullen de electronen, tenzij anders vermeld, onafhankelijk van elkaar bewegend ondersteld worden.

De oplossing van het probleem omvat dan de volgende punten:

1. De berekening van de versnelling van de electronen uit hun evenwichtsverdeling.

Als de eigen-functies bekend zijn, volgt deze uit de klassieke formule  $p = \dot{q}$ , indien men voor  $m$  de effectieve waarde van de massa gebruikt:  $m_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2}$ . Bij de versnelling van de electronen door een uitwendig veld blijft aan het PAULI-verbod automatisch voldaan.

2. Waardoor worden de electronen „geremd”?

Zoowel in het model van SOMMERFELD ( $m = m_{\text{eff}}$ ), als in dat van BLOCH (zuiver periodiek potentiaalveld) neemt de stroom in een constant veld met de tijd toe. Wordt het veld weer afgeschakeld, dan blijft de stroom onveranderd bestaan. De weerstand moet dus het gevolg zijn van

\*) Zie hieronder bij 3.

\*\*\*) Voor een overzicht van de overige theoriën zie men b.v. J. de Boer, Dissertatie, Leiden, 1935.

\*\*\*\*) Op een gedeeltelijke rechtvaardiging voor het geval van electriciteitgeleiding zal nog teruggekomen worden. Deze rechtvaardiging is onjuist voor de warmtegeleiding (zie ook voet noot \*\*\*\*\*) blz. 31).

3. *de aperiodiciteit van het potentiaalveld. \*)*.

Deze aperiodiciteit heeft tweeërlei oorzaak en wel:

- a. de aanwezigheid van vreemde atomen en opbouwfouten in het ionenrooster.
- b. de thermische beweging van het rooster. \*\*).

a en b zullen in den vervolge kortheidshalve met „permanente storingen” en „roostertrillingen” aangeduid worden.

Over de permanente storingen behoeft hier slechts vermeld te worden, dat zij experimenteel niet geheel verwijderd kunnen worden. In § 7 zal de thermische beweging van het rooster nader besproken worden. Men denkt zich nu, dat de electronen de door het electriche veld verkregen voorkeursimpuls verliezen door

4. *verstrooiing aan de aperiodiciteiten.*

Bij de berekening van de verstrooiingswaarschijnlijkheden doen zich de volgende vereenvoudigingen voor:

- a. Slechts de electronen met een energie, vrijwel gelijk aan de grensenergie, komen (wegens het PAULI-principe) voor verstrooiing in aanmerking.
- b. De snelheid van deze electronen is groot, vergeleken met de voortplantingssnelheid van de elastische golven. Dit heeft tot gevolg, dat de tijd slechts via de grootte der momentane uitwijking in de verstrooiing voorkomt.

5. *De ionen zijn zwaar vergeleken met de electronen.*

Bij een verstrooiing van een electron aan het ionenrooster krijgen de ionen slechts een (vergeleken met het electron) zeer geringe snelheid. Dit rechtvaardigt de beschrijvingswijze, dat de electronen aan een aperiodisch *potentiaalveld* verstrooid gedacht worden. Het verdient vermeld te worden, dat bij kleine amplituden slechts de longitudinale golven tot de verstrooiing bijdragen.

6. *De stationnaire toestand in een constant electriche veld.*

De voorwaarde voor het stationnair zijn van de toestand kan

\*) Zie hieronder bij 5<sub>i</sub>.

\*\*) Zoals in Bloch II vermeld staat, moet men de nulpuntsbeweging niet in aanmerking nemen.



men in twee deelen splitsen, n.l. in die voor het stationnair zijn van

- a. de electronen-snelheidsverdeelingsfunctie.
- b. de verdeelingsfunctie van de elastische golven.

De verandering van de verdeelingsfunctie van de electronen met de tijd wordt in het algemeen veroorzaakt door: \*)

- a1. de versnelling van de electronen door het aangelegde veld.
- a2. de „botsing” van dezen tegen de roostergolven.
- a3. de verstrooiing aan permanente storingen.

De verandering van de verdeelingsfunctie van de elastische golven is een gevolg van:

- b1. hun wisselwerking met de electronen.
- b2. hun onderlinge wisselwerking.

Kent men de stationnaire verandering van deze verdeelingsfuncties t.o.v. de evenwichtsverdeling, dan volgt de stroom door een integratie.

### § 5. De eigentrillingen van het rooster.

Een eerste poging het dalen van de soortelijke warmte bij lage temperaturen, welk effect in strijd is met het aequipartitie-theorema, te verklaren, werd door EINSTEIN <sup>14)</sup> in 1907 gedaan. Hij berekende de soortelijke warmte van een stelsel van N gelijke, ongekoppelde oscillatoren (de N atomen of ionen). In 1912 verbeterde zoowel BORN en VON KARMAN, <sup>15)</sup> als DEBIJE <sup>16)</sup> deze theorie door in aanmerking te nemen, dat de atomen (ionen) niet onafhankelijk van elkaar bewegen. Hier zullen we slechts de hoofdpunten waarop de theorie van DEBIJE berust, vermelden. \*\*).

- a1. De koppeling van de trillingen van de atomen geeft aanleiding tot staande golven.

\*) Zooals reeds eerder vermeld werd, zijn deze theorieën één-electron-theorieën; al deze mechanismen hebben betrekking op **afzonderlijke** electronen. Het argument, dat de „botsingen”, **indien** deze een beschrijving van de wisselwerking vormden, de stroom niet zouden beïnvloeden, is juist in zooverre  $p \sim q$  (of  $\frac{\hbar^2}{\delta^3 E / \delta k^3} = m = \text{constant}$ ).

\*\*\*) De probleemstelling en de behandelingswijze zijn bij Born en von Kármán exacter. De resultaten van deze theorieën gaan voor het geval van metalen echter niet boven die van Debye uit. Een verdere stap op dezen weg werd in 1935 door Blackmann <sup>17)</sup> gedaan.

- a2. Voor golven met een golflengte van vele malen de atoomafstand, merkt men de discrete structuur van het rooster niet; het kan als een elastisch continuum behandeld worden. \*).
- a3. In een kubus zijn de componenten van de geoorloofde reciproke-golflengte-vectoren, bepaald door de eisch, dat zij een geheel aantal malen de reciproke ribben moeten zijn. Hieruit volgt  $N(1/\lambda)d(1/\lambda)$ , wanneer  $N(1/\lambda)$  de dichtheid van de reciproke golflengten is.
- a4. Het aantal trillingsmogelijkheden moet met het aantal vrijheidsgraden overeenkomen, teneinde bij  $T \gg \Theta$  (via het equipartitie-theorema) de wet van DULONG en PETIT te verkrijgen.

De voornaamste in de verdere uitwerking door DEBIJE opzettelijk gemaakte verwaarloozingen zijn:

- b1. Ook de korte golven worden volgens de continuummethode berekend en het aftelschema wordt op hen toegepast. \*\*)
- b2. De dispersie in de voortplanting van de elastische golven wordt verwaarloosd; slechts het verschil in longitudinale en transversale voortplantingssnelheid wordt (uitsluitend in de berekening van de frequentie uit  $1/\lambda$ ) mede genomen. De verhouding der voortplantingssnelheden volgt (voor lange golven) uit de contractieverhouding van POISSON.
- b3. Teneinde aan a4. te voldoen, wordt het aftelschema bij een gresfrequentie afgebroken. \*\*\*)

De gevolgen van b3. zijn voor de electriciteitstheorie waarschijnlijk het grootst \*\*\*\*), weshalve zij in fig. I, 3 grafisch geïllustreerd zijn. Kromme 1 geeft de vorm der frequentie-dichtheidskromme volgens DEBIJE; vat men haar op als een grafiek, waarin  $N(1/\lambda)$

\*) Bij lage temperaturen spelen de lange golven tengevolge van de quantisatie de hoofdrol (kleine quanta).

\*\*) Het moge opgemerkt worden, dat voor zeer korte golven het verschil longitudinaal-transversaal geen eenvoudige beteekenis heeft.

\*\*\*) De consequenties hiervan voor de soortelijke warmte zijn gering.

\*\*\*\*) Bij kleine amplituden (lage temperaturen) dragen n.l. uitsluitend de longitudinale trillingen tot de verstrooiing van de electronen bij. Men moet dus merken, dat de verwaarloozing door de Debye voor de berekening van de soortelijke warmte, hier ongeoorloofd is. De consequenties hiervan schijnen in de literatuur over de geleiding van metalen niet voor te komen. (Zie ook voetnoot blz. 29).

als functie van een  $1/\lambda$  uitgezet is, dan is met b3 rekening gehouden, Kromme II geeft dan de frequentie-dichtheidskromme, indien men bij een reciproke-grensgolflengte afbreekt. De kromme IIa en IIb geven respectievelijk de bijdragen van de transversale en longitudinale trillingen hiertoe. Kromme III geeft de frequentie-dichtheidsverdeling volgens de rekening van BLACKMANN aan een twee-dimensionaal model.

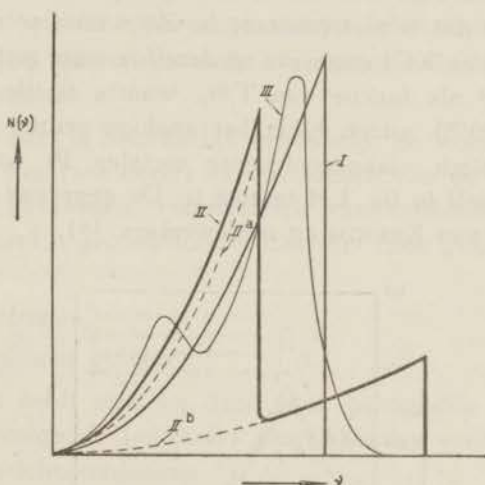


Fig. 1, 3.

### § 6. De thermische beweging van het rooster.

De gemiddelde amplituden van de eigen-trillingen van het rooster worden gegeven door de bekende formule van PLANCK. Voor de geleidingstheorie is belangrijk, dat

1. bij hoge temperatuur het *aequipartitie-theorema* geldig is. \*)
2. bij lage temperaturen slechts de *lange* golven aangeslagen zijn.

Eenig \*\*) inzicht in de mate van juistheid van de door

\*) Een gevolg hiervan is, dat onafhankelijk van de vorm van  $N(y)$ ,  $R \sim T$  gevonden wordt.

\*\*) Het verschil longitudinaal-transversaal, dat voor de geleiding van belang is, komt hierbij niet tot uiting. Uit een „te groote” soortelijke warmte mag men niet de conclusie trekken, dat de dichtheid der **longitudinale** trillingen „te groot” is.

DEBIJE berekende dichtheid der eigen-trillingen kan men uit de gegevens over de soortelijke warmte verkrijgen.

Bij lage temperaturen  $T < \frac{\Theta}{12}$  volgt uit de theorie van DEBIJE, dat  $C_v \sim (T/\Theta)^3$ . Bij de experimenteele toetsing hiervan zet men veelal  $\frac{1}{T} \sqrt[3]{C_v}$  als functie van  $T$  uit. \*). Deze grootheid zou dan constant moeten zijn. O.a. uit de metingen van KEESOM en medewerkers volgt, dat  $\Theta$  niet constant is. Zij wezen er reeds op, dat de  $\Theta$ 's van Ag en KCl ongeveer op dezelfde wijze met  $T$  variëren. Indien men  $\Theta$  als functie van  $T/\Theta_0$ , waarin  $\Theta_0$  de waarde van  $\Theta$  voor  $T = \Theta/20$ , uitzet, blijkt het analoge gedrag ook voor de eveneens kubisch vlakgecentreerde metalen Pt en Cu te bestaan \*\*), zooals in fig. I, 4 te zien is. De gegevens zijn ontleend aan metingen van KEESOM en medewerkers. 18).

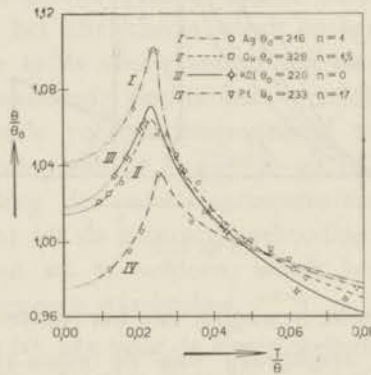


Fig. I, 4.

Daar de soortelijke warmte een integraal effect is en de hieruit afgeleide experimenteele  $\Theta$ -waarden ongeveer 10 % variëren tusschen  $T/\Theta = \frac{1}{10}$  en  $T/\Theta = \frac{1}{40}$  en daar beneden, moet men de conclusie trekken, dat de dichtheidsverdeling der eigen-trillingen aanzienlijk van de door DEBIJE voorspelde verschilt. In hoeverre

\*) Deze methode werd door Keesom en medewerkers ingevoerd.

\*\*\*) Na correctie voor de soortelijke warmte van de electronen. Voor Ag en KCl zijn de  $\Theta$ 's ongeveer gelijk. De  $K^+$  en  $Cl^-$  deelroosters in KCl zijn beiden kubisch vlakgecentreerd.

dit voor de longitudinale respectievelijk voor de transversale golven afzonderlijk het geval is, kan men hieruit niet beslissen.

§ 7. De wijze, waarop de evenwichtstoestand van een afgesloten stelsel van electronen in een ionentralie bereikt wordt.

Daar het opstellen der in § 5 besproken stationnairiteitscondities aan een niet-evenwichtstoestand beantwoordt, kan men dit probleem in twee deelen splitsen:

1. De invloed der uitwendige storing (electrisch veld).
2. De wijze, waarop de oude evenwichtsverdeling zich tracht te herstellen.

Het eerste deel is betrekkelijk eenvoudig; de moeilijkheden zijn, afgezien van het (ten deele) verwaarloozen van de wisselwerking tusschen de electronen, voornamelijk van mathematischen aard. Het tweede deel is gecompliceerd, daar het *twee gekoppelde systemen* betreft:

- a. De electronen.
- b. De elastische golven.

In principe heeft men bij deze twee gekoppelde (statistische) systemen de volgende (extreme) mogelijkheden voor de instelling van de evenwichtsverdeling \*):

- I. De electronen onderling stellen hun evenwichtsverdeling snel in; de instelling van het evenwicht der elastische golven vindt plaats:
  - a. door hun wisselwerking met de electronen.
  - b. door onderlinge wisselwerking; de evenwichtsverdeling van het geheel vindt plaats als een langzame wisselwerking tusschen de gezamenlijke electronen en elastische quanta.
- II. Als I met electronen en elastische golven verwisseld. \*\*).
- III. De wisselwerking tusschen de (afzonderlijke) electronen en elastische golven domineert.

\*) Deze indeeling is ook op andere soortgelijke problemen van toepassing, b.v. op het spin-rooster-evenwicht bij de adiabatische demagnetisatie en relaxatieverschijnselen in het paramagnetisme.

\*\*) De mogelijkheden I a en II a verschillen niet essentieel.

§ 8. De theorie van Bloch voor de elektrische weerstand van zuivere metalen. <sup>12)</sup>

De voornaamste onderstellingen, welke BLOCH maakt, zijn:

- a. De wisselwerking tusschen de electronen beïnvloedt de stroom niet, d.w.z. het is een één-electron-theorie.
- b. De evenwichtsverdeling der electronen stelt zich zeer snel in.
- c. De evenwichtsverdeling van de elastische golven wordt (voldoende) snel bereikt. \*).
- d. De invloed van de permanente storingen mag verwaarloosd worden.
- e. De dichtheidsverdeling van de elastische golven wordt door de formule van DEBIJE gegeven.
- f. De snelheidsverdeling der electronen is bolsymmetrisch, d.w.z. de energie is slechts een functie van de grootte, niet van de richting van de impuls.

De *resultaten*, onderworpen aan de ervoor door letters aangegeven onderstellingen, zijn:

$$1^\circ. \text{ (a,b,c,d)} \quad R \sim \frac{T}{\theta} \quad \text{voor } T \gg \theta \quad (1)$$

$$2^\circ. \text{ (a,b,c,d,e **)} \quad R \sim \left(\frac{T}{\theta}\right)^5 \quad \text{voor } T \ll \theta \quad (2)$$

$$3^\circ. \text{ (a,b,c,d,e,f)} \quad \frac{R(T_1)}{R(T_2)} = 498 \left(\frac{T_1}{\theta}\right)^4 \frac{T_1}{T_2} \quad \text{voor } \begin{cases} T_1 \ll \theta \\ T_2 \gg \theta \end{cases} \quad (3)$$

Op grond van het feit, dat de theoretische voorspellingen de experimenteele resultaten in groote trekken weergeven, zullen deze voorspellingen nog nader beschouwd worden. \*\*\*).

ad 1. Dit resultaat blijft geldig, indien de frequentiedichtheid van de elastische golven een andere is, b.v. die van EINSTEIN. Het bestaan van een maximale frequentie is echter essentieel.

ad 2. a. Alleen reeds gezien de afwijking van de  $T^3$ -wet, volgend uit de gegevens over de soortelijke warmte, is het nauwelijks te verwachten, dat de  $T^5$ -wet streng geldig zou zijn. Zoolang

\*) Door de onderstellingen b en c worden de simultane stationariteitsvergelijkingen gesepareerd.

\*\*\*) Zie over de oorzaak voor het optreden van e bij  $T \ll \theta$  ook § 9.

\*\*\*) Door Grüneisen werd een formule gegeven, welke voor alle waarden van  $T$  zou gelden; het theoretische bewijs van deze formule bevat veel meer onderstellingen en is aan twijfel onderhevig.

b.v. de experimenteel gevonden elektrische weerstanden ongeveer door een formule van de vorm  $R = AT^n$  voorgesteld kunnen worden, met een waarde van  $n$  tusschen 4 en 6, mag men *niet* concluderen, dat dit in strijd is met deze theorie.

b. Daar slechts de longitudinale golven (bij kleine amplituden) tot de verstrooiing bijdragen, zou het voor lage temperaturen zin hebben (in tegenstelling tot de gebruikelijke methode) met de frequentie-dichtheidsverdeling IIb uit fig. I, 3 te rekenen. \*).

Voor de verhouding  $\vartheta$  van de in de formule van DEBIJE optredende  $\Theta_{th}$  en de longitudinale  $\Theta$ ,  $\Theta_{long}$ , vindt men:

$$\vartheta \equiv \frac{\Theta_{long}}{\Theta_{th}} = \left[ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left\{ \frac{2(1-\mu)}{1-2\mu} \right\}^{3/2} \right]^{1/3} \quad (4)$$

Hierin is  $\mu$  de contractieverhouding van POISSON ( $0 < \mu < 1/2$ ). In fig. I, 5 is het verband tusschen  $\vartheta$  en  $\mu$  grafisch uitgezet.

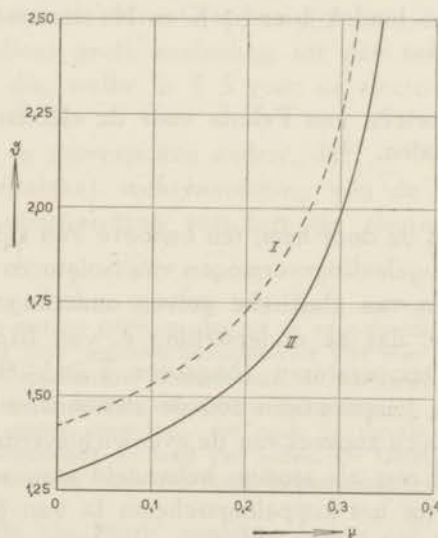


Fig. I, 5.

Met het in rekening brengen van  $\Theta_{long}$  geeft men dus rekenschap van het feit, dat

\*) O.a. bij Bethe, Handb. d. Phys XXIV, 2 komen in de rekening de grootheden voor de **longitudinale** trillingen voor. Ook de  $\Theta$  is hieruit gedefinieerd. Bij de toepassing wordt echter (ten onrechte) de thermische waarde van  $\Theta$  in de eindformules gesubstitueerd.

1. slechts de longitudinale golven bij lage temperaturen tot de verstrooiing bijdragen.
2. de dichtheidsverhouding van de longitudinale en transversale trillingen bij de rekenwijze van DEBIJJE onjuist is. Dit is tengevolge van 1. essentieel.

ad 3. a. Hiervoor geldt opmerking 2b evenzeer. Het ware wellicht beter formule 3 te schrijven als:

$$R(T_1) \left( \frac{\Theta_{\text{long}}}{T_1} \right)^5 = 498 R(T_2) \frac{\Theta^*}{T_2} \text{ voor } \begin{cases} T_1 \ll \Theta_{\text{long}} \\ T_2 \gg \Theta_{\text{long}} \end{cases} \quad (3a)$$

Het linkerlid heeft in deze formule betrekking op lage, het rechter lid op hoge temperaturen. De waarde van  $\Theta^*$  is eenigszins onzeker, daar bij deze hoge temperaturen ook de transversale trillingen tot de verstrooiing kunnen bijdragen. In ieder geval voldoet  $\Theta^*$  aan  $\Theta_{\text{th}} < \Theta^* < 3 \Theta_{\text{th}}$  wanneer  $\vartheta < 3$ . \*)

b. Aan de onderstelling f. zal in de meeste gevallen slecht voldaan zijn. Waarschijnlijk is er bij K en Na verreweg het best aan voldaan.

## § 9. De theorieën van Peierls voor de elektrische weerstand van zuivere metalen. <sup>13)</sup>

### *Peierls I.*

Op grond van de door hem, ten behoeve van zijn berekeningen over het warmte-geleidingsvermogen van isolatoren verkregen verstrooiingsfactoren van elastische golven onderling, komt PEIERLS tot de conclusie, dat de onderstelling e. van BLOCH slechts bij tamelijk hoge temperaturen (ongeveer  $T \geq \frac{1}{2} \Theta$ ) gerechtvaardigd is. Bij lage temperaturen zou de stationnaire verdeling van de elastische golven zooveel van de evenwichtsverdeling afwijken, dat het verschil *niet* als storing behandeld mag worden. M.a.w. hij concludeert tot het koppelingsschema Ia van § 5. Door deze verstrooiingsfactoren uit zijn theorie over de warmtegeleiding van isolatoren te gebruiken en de nu simultane stationnairiteitsvergelijking voor de elastische golven en electronen in een electrisch veld op te lossen, vindt hij dat:

$$R \sim e^{-\frac{E_0}{kT}}, \quad (5)$$

\*) Bij de toepassing zullen we  $\Theta^* = \Theta_{\text{long}}$  nemen. Hiermede zijn 4 van de 5 factoren  $\Theta$  geheel, de laatste ten deele verantwoord.



waarin  $E_0$  de Fermi-grensenergie is. Daar dit *in strijd* is met de ervaring, concludeert hij dat een geheel *ander* mechanisme tot de stationnairiteit leidt. \*).

### Peierls II.

Bij lage temperaturen zouden de „Umklapprozesse” essentieel zijn. \*\*). Hij komt tot de volgende eindresultaten:

1.  $R \sim T$  blijft ongewijzigd gelden voor  $T \gg \Theta$ . (1b)

2.  $R \sim (T/\Theta)^5$  voor  $T \ll \Theta$  (op geheel andere gronden) (2b)

3. De relatie (3) van BLOCH geeft waarden van  $\frac{R(T_1)}{R(T_2)}$  (3b)

welke aanzienlijk te groot moeten zijn. Dit kan men zoo inzien, dat eerst door het onvoldoende zijn van het verstrooiingsmechanisme van BLOCH de „Umklapprozesse” belangrijk worden.

### § 10. De warmtegeleiding van zuivere metalen. 19)

De bepaling van de warmte-stroomdichtheid bij een gegeven temperatuurgradient geeft aanleiding tot een rekenwijze, welke analoog is aan die, welke in § 5 voor de elektrische weerstand geschetst werd. \*\*\*).

De situatie is in zooverre een andere, dat

1. de (gedeeltelijke) rechtvaardiging van de verwaarloozing van de *wisselwerking* tusschen de electronen hier *niet geldt*. \*\*\*\*).

\*) De hierop te baseeren conclusie bezit thans weinig overtuigingskracht meer. Er werd nog niet op gewezen, dat uit de experimenten van de Haas en Biermasz blijkt, dat deze warmtegeleidingstheorie niet met de ervaring overeenstemt. I.p.v. een exponentieel afnemen van de warmte weerstand wordt een sterke toename ervan bij dalende temperatuur gevonden.

\*\*\*) Bethe is de opinie toegedaan, dat noch de theorie van Bloch, noch Peierls I tot een stationnaire toestand kan leiden. De Umklapprozesse treden slechts dan op, wanneer de vorm van het grensenergieoppervlak zeer sterk van een bol afwijkt.

Over de juistheid van Peierls' opmerking bestaat een geheele literatuur. Zie o.a. Brillouin, Quantenstatistiek en brief van Peierls aan Brillouin hierin afgedrukt; Bethe, Handb. d. Phys: XXIV, 2;

\*\*\*\*) Vergelijk voetnoot \*\*\*) pag. 21.

\*\*\*\*\*) Indien deze, wat niet waarschijnlijk is, door „botsingen” beschreven zou kunnen worden, dient opgemerkt te worden, dat zoowel de impuls als de energie bij zulke botsingen behouden zal blijven, het energietransport echter *niet*. Het model van Sommerfeld geeft met wisselwerking een oneindig electrisch, echter een eindig warmtegeleidingsvermogen. Hiermede wordt in de warmtegeleidingstheorieën geen rekening gehouden.



2. de temperatuurgradient werkt als storing op beide deelen van het gekoppelde systeem, d.w.z. zoowel op de roostertrillingen als op de electronen.

We zullen hier slechts het geval beschouwen \*), dat

- a. het koppelingschema Ib van § 5 geldt.  
b. de roostergeleiding verwaarloosd mag worden.

Onder de ervoor vermelde *onderstellingen* (zie § 8) komt PEIERLS tot de *conclusie*, dat

$$1^\circ. \text{ (a, c, d)} \quad \frac{R}{\varrho T} = L \quad T \gg \Theta \quad (6)$$

$$2^\circ. \text{ (a, c, d)} \quad \varrho = \text{constant} \quad T \gg \Theta \quad (7)$$

$$3^\circ. \text{ (a, c, d, e)} \quad \varrho \sim \left(\frac{T}{\Theta^2}\right)^2 \quad T \ll \Theta \quad (8)$$

Hierin is L de WIEDEMANN-FRANZ-constante, welke in de quantummechanica de waarde  $\frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2}$  krijgt. \*\*) Door ook de onderstelling f. mede te nemen, was BREMMER in staat te bewijzen, dat

$$\varrho(T_1) = 27 \cdot \gamma^{2/3} \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \cdot \varrho(T_2) \quad \text{voor} \quad \begin{cases} T_1 \ll \Theta \\ T_2 \gg \Theta \end{cases} \quad (9)$$

Hierin is  $\varrho$  de warmteweerstand,  $\gamma$  het effectieve aantal vrije electronen.

Bij de formules 8 en 9 moge nog opgemerkt worden, dat voor hen de opmerkingen onder ad 2 a en b van § 8 gelden. Op grond van de soortelijke warmte gegevens mag men aannemen, dat, wanneer b.v.  $\varrho$  voorgesteld kan worden door  $\varrho = BT^n$  met  $1,5 < n < 2,5$ , dit *niet* in strijd is met het resultaat van PEIERLS. Formule 9 moge daarom geschreven worden als

$$\varrho(T_1) \left(\frac{\Theta_{\text{long}}}{T_1}\right)^2 = 27 \cdot \gamma^{2/3} \cdot \varrho(T_2) \quad \text{voor} \quad \begin{cases} T_1 \ll \Theta_{\text{long}} \\ T_2 \gg \Theta_{\text{long}} \end{cases} \quad (9a)$$

§ 11. De electriciteits- en warmtegeleiding voor het geval, dat de verstrooiing van de electronen hoofdzakelijk door de permanente storingen geschiedt. <sup>20)</sup>

Indien de temperatuur voldoende verlaagd wordt, zal de in-

\*) Men zie voor meer uitvoerige beschouwingen over Peierls: Bethe, Handboek de Phys. XXIV, 2; Bremmer, diss., Leiden, 1934.

\*\*) Vergelijk voetnoot \*) op pag. 1.

vloed van de permanente storingen steeds gaan overwegen. De koppeling tusschen de beide stationnairiteitsvergelijkingen wordt dan doorbroken; slechts die voor de electronenverdeelingsfunctie blijft van belang. NORDHEIM heeft aangetoond, dat dan geldt:

$$1. \quad R(T) = \zeta \quad (10)$$

$$2. \quad \varrho(T) = \zeta/LT, \quad (11)$$

waarin  $\zeta$  een constante is, welke door de (middelbare) grootte van het storingspotentialiaal bepaald wordt,  $L$  is de WIEDEMANN-FRANZ-constante en heeft de waarde  $\frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2}$ .

### § 12. De elektrische en warmteweerstand van een reëel metaal.

Daar de elektrische en warmteweerstand *beiden* evenredig zijn met de mate, waarin de electronen verstrooid worden, ligt het voor de hand bij de twee verstrooiingsmechanismen, die in een reëel metaal optreden, te denken aan een *weerstand* welke additief opgebouwd wordt uit:

1. de weerstand van het „ideaal” zuiver materiaal.
2. de weerstand afkomstig van de verontreinigingen.

Op deze wijze zijn de experimenteele wetten van MATTHIESSEN en van NERNST voor de elektrische weerstand en die van GRÜNEISEN (de z.g. wet van de Isotheme Geraden) \*) voor de warmteweerstand gebouwd. In formule luiden zij

$$R_{\text{onz.}}(T) = R_{\text{zuiv.}}(T) + \zeta \quad (12)$$

en

$$\varrho_{\text{onz.}}(T) = \varrho_{\text{zuiv.}}(T) + \zeta/LT \quad (13)$$

Het moet vermeld worden, dat de theoretische rechtvaardiging van deze formules slechts zeker is in zooverre:

- a.  $T \gg \theta$ .
- b. het koppelingsschema Ib van § 7 geldig is.

Voor  $T \sim \theta$  en  $T \ll \theta$  zijn zij slechts geldig, indien de vorm van de storingsterm in de verdeelingsfunctie voor beide mechanismen dezelfde is. \*\*). Hieraan zal in het algemeen niet voldaan

\*) De oorspronkelijke explicatie van Grüneisen was een geheel andere, deze is echter door hem herroepen.

\*\*\*) Bethe zegt hierover: In dit geval heeft het begrip vrije weglengte zin.

zijn. Wanneer het koppelingschema Ia of III geldt, wordt aan de vergelijkingen 12 en 13 in het geheel niet voldaan. De vraag: Hoe bepaalt men experimenteel de weerstand van een (ideaal) zuiver materiaal? moge hier nog kort beschouwd worden. Zij ware te definiëren door

$$R_{1a} = \lim_{\zeta \rightarrow 0} R \quad (14)$$

$$\varrho_{1a} = \lim_{\zeta \rightarrow 0} \varrho \quad (15)$$

Indien de formules 12 en 13 experimenteel niet gelden, zijn de eenvoudigste formules, waardoor men  $R$  en  $\varrho$  kan trachten voor te stellen:

$$R(\zeta, T) = a R_{1a}(T) + b \zeta \quad (16)$$

$$\varrho(\zeta, T) = A \varrho_{1a}(T) + B \zeta / LT \quad (17)$$

Hierin zijn  $a$ ,  $b$ ,  $A$  en  $B$  slechts functies van  $T$ . In feite kan men dan twee dezer grootheden nog vrij kiezen.

## LITERATUUR.

1. RIECKE, Ann. d. Phys. u. Chem., 66, 1199, 1898; Ann. d. Phys., 2, 835, 1900.  
 DRUDE, Ann. d. Phys., 1, 566, 1900; 7, 687, 1902.  
 H. A. LORENTZ, Proc. Amst. Acad., 5, 666, 1903; 7, 684, 1905;  
 Theory of electrons, Leipzig, 1909.  
 N. BOHR, Dissertatie, Kopenhagen, 1911. Men zie voor verdere literatuur:  
 GRÜNEISEN, Handb. d. Phys. XIII, 65, (1928).
2. In 1853 vonden Wiedemann en Franz, dat  $R/\rho$  bij constante temperatuur een constante was; in 1872 breidde Lorenz dit uit door er de temperatuurafhankelijkheid aan toe te voegen.
3. A. SOMMERFELD, Zs. f. Phys., 47, 1, 1928.
4. PAULI, Zs. f. Phys., 41, 81, 1926.
5. M. LAUE, Münchener Ber., 1912, blz. 303.
6. Mej. Dr. J. H. VAN LEEUWEN, Dissertatie, Leiden.
7. HARTREE, Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 89, 1928.
8. WIGNER and SEITZ, Phys. Rev., 43, 804, 1933; 46, 509, 1934.
9. E. FERMI, Zs. f. Phys., 36, 902, 1926.
10. F. BLOCH, Zs. f. Phys., 52, 555, 1928.
11. BRILLOUIN - Quantenstatistik.
12. F. BLOCH, Zs. f. Phys., 52, 555, 1928; 59, 208, 1930.
13. R. PEIERLS, Ann. d. Phys., 4, 121, 1930; 5, 244, 1930; 12, 154, 1932; Zs. f. Phys., 81, 697, 1933.
14. A. EINSTEIN, Ann. d. Phys., 22, 180 en 800, 1907; 34, 170, 1911.
15. M. BORN und VON KÁRMÁN, Phys. Zs., 13, 297, 1912; 14, 15, 1913.
16. P. DEBYE, Ann. d. Phys., 39, 789, 1912.
17. BLACKMANN, Proc. Roy. Soc. (A), 149, 126, 1935.
18. W. H. KEESOM and J. A. KOK, Comm. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, 219d, Proc. Acad. Amst., 35, 301, 1932. (Ag).  
 J. A. KOK and W. H. KEESOM, Physica 's-Grav., 3, 1035, 1936, Comm. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, 245a. (Cu en Pt).  
 W. H. KEESOM and C. W. CLARK, Physica 's-Grav., 2, 698, 1935, Comm. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, 238c. (K Cl). Men zie ook:  
 J. A. KOK, Nature, 134, 532, 1934.
19. R. PEIERLS, Ann. d. Phys., 4, 121, 1930; 5, 244, 1930.
20. L. NORDHEIM, Ann. d. Phys., 9, 607 en 641, 1931.

## HOOFDSTUK II.

### EXPERIMENTEELE METHODEN.

#### § 1. Algemeene opmerkingen over de methoden ter bepaling van de warmte weerstand.

Welke methode van meten bij een of ander onderzoek gevolgd wordt, is gewoonlijk niet zoo belangrijk voor dengene, die er kennis van neemt, als de redenen, welke er toe hebben geleid, dat een bepaalde wijze van onderzoek verkozen werd boven een andere. Daarom moge hier de voornaamste redenen uiteengezet worden, welke tot de keuze van een bepaalde wijze van onderzoek hebben geleid, voor zoover dit de metingen over de warmtegeleiding betreft.

Bij de navolgende beschouwingen zullen we, tenzij expliciet anders vermeld is, steeds de navolgende vereenvoudigende veronderstellingen maken:

1. Het materiaal van de weerstand, dat bij de meeste metingen polykristallijn was, wordt als homogeen en isotroop beschouwd.
2. De formules, welke van nature steeds een drie-dimensionaal karakter bezitten, zullen één-dimensionaal geschreven worden, d.w.z. in een vorm, welke uitsluitend geschikt is voor „cylindrische” problemen.

Zoo zal b.v. de definitie vergelijking

$$\vec{E} \cdot \varrho_{sp} = \nabla T \quad (1)$$

waarin  $\vec{E}$  de vector is, die de richting en de grootte van de warmtestroomdichtheid aangeeft,  $\varrho_{sp}$  een tensor is, die de specifieke warmte weerstand geeft en  $T$  de absolute temperatuur is, geschreven worden als:

$$E \cdot \varrho_{sp} = \frac{dT}{dx} \quad (2)$$

Hierin zijn  $E$ ,  $\varrho_{sp}$  en  $T$  getallen, welke achtereenvolgens de warmtestroomdichtheid, de specifieke warmte weerstand en de absolute temperatuur aangeven.

Bij de experimenteele meting van de warmteweerstand bepaalt men niet direct de waarde van de in vergelijking (2) optredende grootheden. De directe meting van de warmtestroom is ongebruikelijk, daar deze grootheid hiervoor zoo moeilijk toegankelijk is. De situatie is gewoonlijk deze, dat een als functie van de plaats en van de tijd bekende warmtehoeveelheid per seconde wordt toegevoerd ( $\dot{Q}(x, t)$ ). Teneinde dan de warmtestroom-dichtheid te kunnen berekenen, moet de (ruimtelijk verdeelde) warmtecapaciteit bekend zijn. Immers, de toestand wordt dan op elk oogenblik bepaald, doordat aan

$$\frac{1}{\varrho(T)} \frac{d^2T}{dx^2} - C(T) \frac{dT}{dt} = \dot{Q}(x, t) \quad (3)$$

voldaan moet zijn, evenals aan zekere *randvoorwaarden*.  $C$  stelt in deze formule de warmtecapaciteit per  $\text{cm}^3$  voor,  $t$  de tijd. Deze vergelijking bezit een éénduidige oplossing, indien men de verdere voorwaarde oplegt, dat zij op een bepaald oogenblik ( $t=0$ ) een temperatuursverdeeling  $T_0(x)$  levert, welke aan de werkelijke aanvangscondities beantwoordt. De tijd speelt nu een essentiële rol.

Allereerst bestaat de belangrijke mogelijkheid in *dynamisch stationnaire toestanden* te meten. Ook dan speelt de tijd een belangrijke rol, daar het bij warmtegeleidings metingen gemakkelijk voor kan komen, dat het zeer lang duurt voor de dynamisch stationnaire toestand zich ingesteld heeft.

Uit vergelijking (3) ziet men, dat de bepaling van  $T$  als functie van  $x$  en  $t$  bij bekende  $\dot{Q}(x, t)$  in principe leidt tot de kennis van  $\varrho$  en  $C$ . Over de nauwkeurigheid van deze kennis is hierbij echter nog niets gezegd. Bij de navolgende beschouwing zal aangenomen worden, dat  $\varrho$  en  $C$  zoo weinig met de temperatuur veranderen, dat zij als constanten mogen worden beschouwd.

Zoodra men in vergelijking (3)  $\dot{Q}(x, t) = 0$  neemt, kan men slechts de waarde van het product  $\varrho \cdot C$  bepalen. Het toevoeren van een bekende warmtehoeveelheid per seconde is dus essentieel voor het gescheiden bepalen van de grootheden  $\varrho$  en  $C$ . Het *temperatuurgeleidingsvermogen* (dit is de reciproke waarde van het product  $\varrho \cdot C$ ) volgt steeds uit het homogene deel van de differentiaalvergelijking (3) en is (tezamen met de randcondities en

de geometrische factoren) de grootheid, die het bereiken van de stationnaire toestand beheerscht. In het algemeen hebben we dus met de inhomogene differentiaalvergelijking te doen. Immers het toevoegen van een inhomogeen deel aan de differentiaalvergelijking levert de mogelijkheid een tweede betrekking tusschen  $\varrho$  en  $C$  te vinden. Door combinatie van deze twee relaties kunnen  $\varrho$  en  $C$  dus gescheiden bepaald worden.

Teneinde een duidelijker inzicht te verkrijgen in de mogelijkheden, welke in het bovenstaande voor de bepaling van het warmtegeleidingsvermogen en van de soortelijke warmte gelegen zijn, zullen we enkele „model“-gevallen beschouwen (zie fig. II, 1).

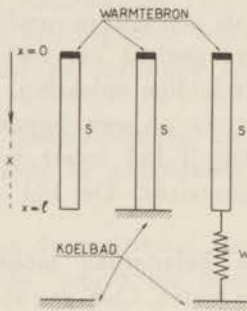


Fig. II, 1.

De gevallen I en III zullen daarbij in zekere zin extrema voorstellen, met betrekking tot de genoemde tweede relatie. De stookenergie zullen we hierbij steeds zoo kiezen, dat

$$\dot{Q} = 0 \text{ voor } t < 0$$

$$\dot{Q} = 0 \text{ voor } x \neq 0$$

$$\dot{Q} = \text{const.} \neq 0 \text{ voor } 0 \leq t \leq t_0 \text{ en } x = 0$$

We kiezen  $t_0$  groot t.o.v. het product van de totale warmteweerstand,  $\varrho_t$ , en de totale warmtecapaciteit  $C_t$ , beiden per eenheid van doorsnede. De beginvoorwaarde kiezen we zoo, dat  $T$  onafhankelijk van  $x$  is. Fig. II, 1 geeft een schematisch overzicht van deze „model“-gevallen.



- Geval I* : De staaf is aan alle zijden thermisch geïsoleerd.
- Geval II* : De staaf is aan alle zijden thermisch geïsoleerd, behalve bij  $x=l$ , waar de geheele doorsnede in goed thermisch contact is met een (oneindig) groot warmte reservoir.
- Geval III*: De staaf is aan alle zijden thermisch geïsoleerd, behoudens bij  $x=l$ , waar de staaf via een groote warmteverstand  $W$  met verwaarloosbare warmtecapaciteit met een (oneindig) groot warmtereservoir verbonden is.

We zullen eerst geval I nader bezien.

Kort na het inzetten van de stookenergie ( $0 < t \ll t_0$ ) is de toestand weinig overzichtelijk, Zoodra  $t_0 > t \gg \frac{1}{\varrho_t C_t}$  is de temperatuurstijging per seconde in alle punten van de staaf (ongeveer) even groot en wel gelijk aan het quotient van de stookenergie en de totale warmtecapaciteit. Uit de temperatuursverandering op een willekeurige plaats kan men dan dus de soortelijke warmte bepalen. Dit leidt tot één der extreme vormen, van de tweede relatie. Gaat men het verloop van de temperatuur met de tijd op verschillende plaatsen na voor voor  $t > t_0$ , dan is de toestand voor  $t$  weinig grooter dan  $t_0$  weer weinig eenvoudig. Hij nadert echter vrij snel tot een zoodanige, dat de temperatuursverdeling met redelijke nauwkeurigheid gegeven wordt door:

$$T_x - T_1 = A_x e^{-\frac{\alpha \pi^2}{\varrho_t C_t} t} \quad (4)$$

waarin  $T_1$  de voor alle plaatsen gelijke eindtemperatuur geeft,  $\alpha$  een constante is, welke in dit geval de waarde 1 heeft. De temperatuursverandering is behoudens de constante  $A_x$  voor alle punten dus dezelfde. Het product  $\varrho_t C_t$  kan dus bepaald worden door het tijdelijk verloop van de temperatuur op een *willekeurige* plaats te bestudeeren en wel het eenvoudigst eenige tijd, nadat de energietoevoer beëindigd is. En passant moge nog opgemerkt worden, dat het quotient van de totaal toegevoerde energie en het verschil tusschen de stationnaire begin- en eindtemperatuur eveneens de soortelijke warmte levert. Dit is zelfs de bij lage temperaturen gebruikelijke methode voor de bepaling van de soortelijke warmte,

indien men de voorwaarde, dat de stooktijd  $t_0$  moet zijn, laat vervallen. <sup>1)</sup>

Volkomen analoog, is in geval II de toestand voor kleine  $t$  en voor  $t$  weinig grooter dan  $t_0$  ingewikkeld. Uit de meting van de

(bijna) stationnaire temperatuursverdeling voor  $t_0 > t \gg \frac{1}{\varrho_t C_t}$

volgt nu echter de waarde van  $\varrho_t$  en uit de daarna volgende daling van de temperatuur als functie van de tijd op een *willekeurige*

plaats  $\left( (t - t_0) \gg \frac{1}{\varrho_t C_t} \right)$  de waarde van het product  $\varrho_t C_t$ . Het

verloop van de temperatuur wordt ook nu door formule (4) weergegeven. De constante  $a$  heeft hier de waarde  $\frac{1}{4}$ . Dit is de thans meest gebruikte methode voor de bepaling van  $\varrho$ . <sup>2)</sup>

Geval III kan men zien als een poging de gescheiden  $\varrho_t$  en  $C_t$  bepalingen resp. uit I en II in één methode te vereenigen.

Zij de totale warmte weerstand  $\varrho_t$  van de staaf klein t.o.v. die van de weerstand  $W$ , dan wordt de tijd noodig voor het bereiken van de stationnaire toestand bepaald door de reciproke waarde van het product  $W \cdot C_t$ . Door de keuze  $W \gg \varrho_t$  wordt bereikt, dat uit metingen voor  $t \gg t_0'$  \*) een vrij nauwkeurige waarde voor de warmtecapaciteit afgeleid kan worden (in geval I is  $W = \infty!$ ).  $1/W$  is een maat voor de grootte van de correctie wegens onvoldoende thermische isolatie. <sup>3)</sup> De warmte weerstand van de staaf is nu echter slecht uit de stationnaire toestand te bepalen, immers hierbij is  $W$  maatgevend voor de correctie wegens parallel geleiding; de temperatuursverschillen tusschen de staaf en de omgeving zijn hier veel grooter dan in geval I. Dit beïnvloedt deze correctie ongunstig. <sup>4)</sup> Overigens is de tijd gedurende welke gewacht moet worden (voor dezelfde staaf) ongunstig vergeleken met de vorige gevallen. Kiest men daarentegen  $W \ll \varrho_t$ , dan is zowel de bepaling van  $\varrho$  als van  $C$  moeilijker dan in geval II. Ook de keuze  $W$ , vergelijkbaar met  $\varrho_t$  vormt hierbij geen verbetering.

\*)  $t_0'$  is gedefinieerd als  $t_0' = \frac{1}{W \cdot C_t}$ .

Hoewel deze voorbeelden niets definitief over de in niet-stationnaire methoden gelegen mogelijkheden zeggen (men kan b.v.  $\dot{Q}(x, t)$  geheel anders kiezen) zoo meen ik toch, dat zij bij een aandachtige beschouwing een duidelijke illustratie geven van enkele van de meer principieele nadeelen, welke aan deze methoden verbonden zijn. Van de meer technische moeilijkheden aan de niet-stationnaire methoden verbonden, noemen we slechts, dat de warmtecapaciteit van de thermometer en die van de energiebron liefst klein moeten zijn t.o.v. die van het te onderzoeken lichaam; Immers hun grootte komt bij deze methoden direct in de berekening van het eindresultaat voor. Om dezelfde reden moet de insteltijd van de thermometers, enz. (liefst) klein zijn t.o.v. die van het te onderzoeken lichaam. Ook is de tijd beschikbaar voor de temperatuurmeting door de opstelling (naar boven toe) begrensd. In verband met de consequenties voor lage temperaturen ( $T \ll \Theta$ ) is het nog van belang op te merken, dat het product  $\rho \cdot C$  hier ongeveer evenredig is met  $T^5$ , dus sterk verandert.

De niet-stationnaire methode, die zich naar mijn opinie nog het beste tot redelijk nauwkeurige metingen zou leenen, is de volgende:

Een cilindrische metalen staaf wordt aan beide einden op een constante temperatuur gehouden. Hij wordt verwarmd door er een wisselstroom door te sturen. De phase-verschuiving tusschen de spanning en de stroom wordt bepaald en is karakteristiek voor de waarde van het product  $\rho \cdot C$ . De perioden van de te gebruiken wisselstromen dienen vergelijkbaar te zijn met de tijdconstante van de staaf  $\frac{2\pi}{\omega} = T \sim \rho_1 C_1 / 4 \pi^2$ . Deze tijdconstante varieert ongeveer als

$T^3$  in het waterstofgebied. De over de tijd gemiddelde temperatuursverandering kan dan bepaald worden met een over de wisselstroom gesuperponeerde gelijkstroom, gebruik makende van de temperatuurafhankelijkheid van de te onderzoeken staaf. Deze methode zou dan dus de meting van de drie, volgens Grüneisen gecorreleerde grootheden  $R$ ,  $\rho$  en  $C$  vereenigen tot metingen aan één object. <sup>8)</sup>

Ziet men om de te voren vermelde redenen van de niet-stationnaire methoden af, dan leert een éénmalige integratie van de definitievergelijking (2), dat de bepaling van de specifieke warmte weerstand neerkomt op de meting van drie grootheden, n.l. een stationnair temperatuursverschil, een stationnaire warmteontwikkeling en een grootheid van zuiver geometrische aard, de

vormfactor. Indien men afziet van de absolute waarden en slechts de temperatuurafhankelijkheid wil weten, kan men één der twee laatste grootheden desgewenscht laten vervallen. Een methode, waarbij de meting van de stookenergie vervalt, en de bepaling van de geometrische factoren zich laat herleiden tot een elektrische meting van lengteverhoudingen, is in voorbereiding geweest. Zij zou bij de bepaling van de warmteweerstand van supergeleiders, waarvoor de methode ontworpen werd, als volgt worden ingericht:

Een draad met een lengte  $l$  \*) wordt met behulp van heliumcryostaatjes aan zijn eene uiteinde op een temperatuur  $T_1$  gebracht welke iets hooger is dan de sprongpunttemperatuur  $T_s$  van het materiaal, aan zijn andere uiteinde op een temperatuur  $T_2 < T_s$ . De uiteinden zijn voorzien van stroom- en potentiaaldraden voor de meting van de elektrische weerstand. Zijdelings wordt de draad op de gebruikelijke wijze thermisch geïsoleerd. Door elke doorsnede van de draad vloeit nu in de stationnaire toestand dezelfde energiestroom. Men bepaalt nu de temperaturen van de uiteinden van de draad, de sprongpunttemperatuur en de elektrische weerstand  $r$  \*\*), die de geheele draad in de beschreven toestand heeft. Nemen we aan, dat de elektrische weerstand  $R$  tusschen  $T_s$  en  $T_0$  voldoende weinig van de temperatuur afhangt ( $T_s < T_0$  \*\*\*)), dan wordt de lengte  $l_n$  van het niet supergeleidende gedeelte van de draad gegeven door

$$\frac{l_n}{l} = \frac{r}{R}$$

$$\int_{x_1}^{x_2} E \, dx = \int_{T_1}^{T_2} \lambda \, dT$$

Daar de warmtestroomdichtheid  $E$  overal gelijk is, volgt hier uit de verhouding van de over de temperatuur gemiddelde warmtegeleidingsvermogens in de intervallen  $T_1 - T_s$  en  $T_s - T_2$ , of in formule

$$\frac{r}{R - r} = \frac{\int_{T_s}^{T_1} \lambda \, dT}{\int_{T_2}^{T_s} \lambda \, dT} = \frac{\overline{\lambda}_{T_s T_1}}{\overline{\lambda}_{T_2 T_s}} \cdot \frac{T_1 - T_s}{T_s - T_2}$$

\*) Teneinde de begrippen gemakkelijk te kunnen formuleeren, is in het volgende aangenomen, dat de weerstand een cilindrische vorm heeft. Voor de methode is de vorm van het lichaam van geen (principiëel) belang. Op de eindformules heeft de vorm dan ook geenerlei invloed.

\*\*) Ter onderscheiding van de weerstand  $R$  van de in thermisch evenwicht verkeerende draad, duiden we deze met een kleine letter aan.

\*\*\*) Ook deze onderstelling vormt een beperking, waaraan de methode niet gebonden is. In principe werkt zij zelfs wanneer er geen sprongpunt is en  $R$  een monotoon afnemende (of toenemende) functie van  $T$  is. In het waterstofgebied is zij echter onbruikbaar, daar aan de te eischen precisie in de bepaling van  $R(T)$ ,  $T_1$  en  $T_2$  moeilijk voldaan kan worden.

Door  $T_1$  en  $T_2$  te varieeren kan men op deze wijze de geheele  $\rho$ - $T$ -kromme bepalen op de absolute waarde na. Dit kan men evenzoo in een magneetveld uitvoeren. Daar ik echter niet zag, hoe op technisch uitvoerbare wijze de verhouding van een of andere  $\bar{\lambda}$  buiten een magneetveld tot de analoge in een magneetveld bepaald kon worden, heb ik deze methode niet verder ontwikkeld.

Voor ik er toe overga de bepaling van de te meten grootheden afzonderlijk te bespreken, is het nuttig even na te gaan van welke orden van grootte ze kunnen zijn en in hoeverre deze nog gekozen kunnen worden.

Achtereenvolgens zullen beschouwd worden:

1°. De temperatuursverschillen, waarmede gemeten wordt.

2°. De stookenergie.

3°. De afmetingen van de weerstand.

1. *De temperatuursverschillen, waarmede gemeten wordt.*

Op grond van de reeds bekende experimenteele gegevens <sup>2)</sup>, zoowel als op grond der theoretische verwachtingen <sup>6)</sup>, laten zich schattingen maken hoe groot de temperatuursverschillen nog mogen zijn, opdat zonder al te groote correcties in plaats van

$$\int_T^{T_2} \lambda(T) \cdot dT \text{ de waarde } \lambda(\bar{T}) \cdot (T_2 - T_1)$$

genomen mag worden. De hieronder volgende schatting is bedoeld voor het geval, dat geen onderzoek naar discontinuïteiten in  $\lambda$  of  $\frac{d\lambda}{dT}$  plaats vindt. De correctie voor eindige temperatuursverschillen wordt later uitvoeriger besproken, hier hebben we slechts het volgende resultaat noodig:

Wanneer tusschen de temperaturen  $T_1$  en  $T_2$  het warmtegeleidingsvermogen met voldoende nauwkeurigheid weergegeven wordt door de eerste drie termen van een reeks ontwikkeling van TAYLOR in het punt  $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ , dan wordt deze correctie gegeven door:

$$\int_{T_1}^{T_2} \lambda dT - \lambda(\bar{T}) \cdot (T_2 - T_1) = \bar{\lambda} - \lambda(\bar{T})(T_2 - T_1) = \frac{1}{6} \cdot \frac{d^2\lambda}{dT^2} \cdot (T_1 - T_2)^2 \quad (5)$$

Teneinde een indruk te krijgen van de grootte van deze correctie zullen we nu de (in het algemeen onjuiste) onderstelling maken,

dat  $\lambda$  in de omgeving van  $T = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$  met een voor het huidige doel voldoende nauwkeurigheid door een formule van de vorm  $\lambda = aT^n$  voorgesteld kan worden. In fig. II, 1 is die waarde van  $100 \frac{(T_1 - T_2)}{\frac{1}{2}(T_1 + T_2)}$  uitgezet, waarvoor de waarde van deze correctie 1 % zou bedragen. Als abscis is de waarde van de exponent  $n$  uitgezet, die de waarde van  $\frac{1}{\lambda} \frac{d^2 \lambda}{dT^2}$  in het betreffende punt zoo goed mogelijk weergeeft. Onder deze onderstellingen wordt de relatieve waarde van deze correctie gegeven door:

$$-\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{n(n-1)}{6} \left\{ \frac{T_1 - T_2}{\frac{1}{2}(T_1 + T_2)} \right\}^2 \quad (6)$$

Uit fig. II, 2 kan men ondanks de grofheid der gegeven rekening de conclusie trekken, dat wanneer men zich bij de metingen

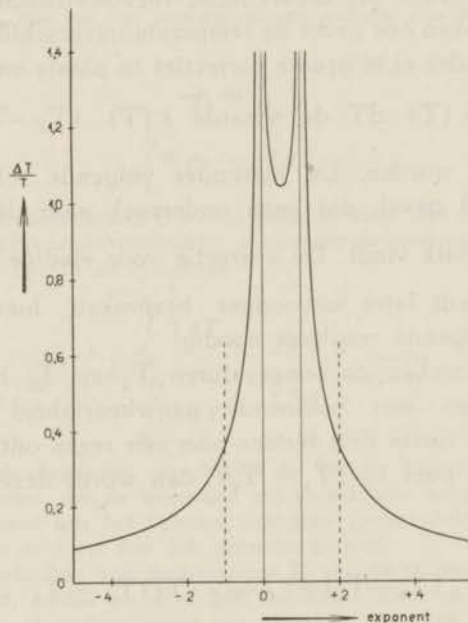


Fig. II, 2.

beperkt tot temperatuursverschillen, welke kleiner zijn dan een tiende eventueel een vijfde van de gemiddelde temperatuur, men

geen belangrijke correcties behoeft te vreezen. De waarden van  $n$  varieeren immers ongeveer tuschen de waarden  $+1$  en  $-2$ . Slechts nabij het minimum der  $\rho - T$  kromme zal de fout in deze schatting tot voorzichtigheid moeten manen.

De temperatuursverschillen zullen dus in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof enkele graden Kelvin, in dat van vloeibaar helium enkele tienden graden Kelvin bedragen. Indien geen

discontinuïteiten in  $\lambda$  of  $\frac{d\lambda}{dT}$  het voorwerp van studie vormen, is

het gewenscht de temperatuursverschillen bij de metingen niet onnoodig kleiner te nemen. De onnauwkeurigheid in de meting van het temperatuursverschil is dikwijls één van de voornaamste foutenbronnen. Deze meting wordt nog bemoeilijkt, doordat, tengevolge van de vrij groote extra verdamping ter plaatse van het einde der staaf, de daar optredende lokale temperatuurschommelingen van het bad (dampbellen) geenszins verwaarloosbaar zijn.

## 2. De stookenergie.

De stookenergie zullen we om de zoo juist vermelde reden liefst vrij klein houden. Voor deze grootheid stellen we bovendien om andere redenen van technischen aard een bovenste grens vast. De verdampingswarmte van  $H_2$  ( $He$ ) bedraagt  $\sim 5$  (1) cal per  $cm^3$  vloeistof. Een cryostaat van ongeveer  $\frac{1}{2}$  L inhoud is een prettig formaat in het gebruik. Onder verwaarloozing van de „eigen” verdamping ervan, berekent men hieruit, dat de stookenergie gemiddeld niet meer dan 1 (0,2) Watt mag bedragen, indien men gedurende ongeveer 3 uur met een vulling wil toekomen. Bij de metingen van de getemperde en ongetemperde zilverstaaf moesten voor de hoogste punten, welke met waterstof als koelbad bereikt konden worden, stookenergieën van 3-5 Watt toegepast worden. Eén vulling van de cryostaat leverde dan slechts 2 à 3 meetpunten. Om deze reden was het dan ook niet wel doenlijk van de ongetemperde staaf het geleidingsvermogen bij b.v.  $40^\circ K$  te bepalen \*).

\*) Vergelijk voor de berekeningswijze bij zulke groote temperatuursverschillen hoofdstuk II, § 9; voor de metingen over zilver hoofdstuk III, § 5.

### 3. De afmetingen van de weerstanden.

Uit het onder 2. vermelde volgt weer een eisch aan de toe te laten vormfactoren,  $f$ . Definieert men deze kortweg als

$$f = \frac{l}{O},$$

waarin  $l$  de lengte en  $O$  het oppervlak van de dwarsdoorsnede van de staaf zijn, dan vindt men, indien men uit het waterstofgebied ( $20^\circ\text{K}$ ) tot het zuurstofgebied ( $55^\circ\text{K}$ ) wenscht op te kunnen stoken, bij één of andere gemiddelde waarde van  $\lambda$  (5 Watt  $\text{cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}$ .)  $200 \text{ cm}^{-1}$  voor de onderste grens van  $f$ .

## § 2. De temperatuurmeting.

De het meest in aanmerking komende methoden voor de bepaling van de temperatuur zijn wel die, welke berusten op de temperatuurafhankelijkheid van

- 1° De dampspanning.
- 2° De thermo-electrische kracht.
- 3° De electricische weerstand.
- 4° De gasdruk (bij constant volume).
- 5° De magnetische susceptibiliteit.

### 1. Dampspanning.

Een hierop gebaseerde methode werd door de HAAS en CAPEL <sup>7)</sup> gebruikt. De capillaire toevoer tot de thermometer, noodig voor de drukmeting dient een van de thermometer afge-rekend positieve temperatuurgradient te hebben (in verband met het principe van Watt). Dit moet echter geschieden zonder dat aanzienlijke warmtetoevoer plaats vindt. Deze parasitaire warmtetoevoer, welke via de thermometer en de te meten weerstand naar het koelbad moet afvloeien, kan dan ook bezwaarlijk geheel verwaarloosbaar gemaakt worden. Om de invloed ervan te elimineeren voert men twee metingen met verschillende stookenergieën uit. Dit verdubbelt het aantal benodigde metingen, hetgeen een bezwaar is, daar met dit soort thermometers de insteltijd gemakkelijk vrij aanzienlijk wordt, o.a. tengevolge van de verdampingswarmte, welke aan de thermometers onttrokken wordt gedurende het zich



instellen van het drukevenwicht tusschen vloeistof en damp. \*). Het doorslaggevende argument tegen deze methode was voor mij echter de groote gebondenheid aan de temperatuurgebieden, waarin deze methode bruikbaar is:

2,2 tot 4,2 °K met heliumvulling

14 tot 21 °K met waterstofvulling

~ 50 tot ~ 90 °K met zuurstof of stikstofvulling.

De temperaturen beneden 2,2 °K, het  $\lambda$ -punt van helium <sup>8)</sup>, zijn hierbij niet opgenomen, daar het groote warmtegeleidingsvermogen van He II <sup>9)</sup> tezamen met het „kruip“-verschijnsel <sup>10)</sup> de warmte-isolatie van de thermometer op zijn minst zeer twijfelachtig zou maken.

## 2. Thermoelementen.

De meting van temperatuurverschillen met thermoelementen lijkt op zichzelf verleidelijk eenvoudig <sup>11)</sup>. Weliswaar zou een commutator in de cryostaat, die zeer gewenscht zou zijn teneinde parasitaire thermokrachten te kunnen elimineeren, het apparaat eenigszins compliceeren, maar dit zou geen ernstig bezwaar mogen vormen. Tot nu toe ontbreken bovendien de materialen, die voor de temperatuur bepaling in dit gebied voldoende geschikt zijn om snelle en goede metingen mogelijk te maken.

## 3. Weerstandsthermometers.

De weerstandsthermometers bezitten bij geschikte keuze van het materiaal een groot gevoeligheidsgebied. Door NERNST <sup>12)</sup> werd er het eerst op gewezen, dat lood een zeer geschikt materiaal vormt om weerstandsthermometers van te maken. Door de HAAS en BIEMASZ <sup>13)</sup> werden bij warmtegeleidingsmetingen o.a. lood- (boven 14 °K) en phosphorbrons- (beneden 4,2 °K) thermometers <sup>14)</sup> gebruikt. Bij deze combinatie blijft slechts een kleine lacune ter weerszijden van het sprongpunt van lood, 7,2 °K, over. Voor de metingen boven ongeveer 14 °K is de loodthermometer zeer geschikt. Zooals mij bleek waren zij bij een geschikte con-

\*) Een dampspanningsthermometer „met constant volume“ ware in dit geval te verkiezen.

structie, n.l. één welke, oxydatie en mechanische belasting van de draad verhindert, ook gedurende lange tijd reproduceerbaar.

De meting met phosphorbronsthermometers in helium, waarbij tevens gebruik gemaakt wordt van vele verschillende magneetvelden, geeft echter aanleiding tot eenige technische moeilijkheden. Men heeft bij warmtegeleidingsmetingen dan de volgende mogelijkheden:

a. Men plaatst de thermometers mede in de te gebruiken uitwendige magneetvelden. Het dan benodigde aantal calibratiepunten geeft aanleiding tot een „tijdverlies“ van één of meer uren. Dit is mijns inziens bij heliummetingen als een zeer groot nadeel te beschouwen. Hierbij dient nog opgemerkt te worden, dat deze calibraties bij een volgende heliummeting als ten deele waardeloos zijn te beschouwen. De weerstand van phosphorbrons reproduceert n.l. in het algemeen niet na verwarming tot kamertemperatuur. De weerstand is bovendien afhankelijk van de meetstroom, hetgeen zijn gebruik niet aangenamer maakt.

b. Men plaatst de warmte weerstand in het magneetveld, de thermometers er echter buiten, of in een deel van het veld, waar dit een veel kleinere waarde heeft, zoodat men minder calibraties in magneetvelden behoeft te verrichten. Men kan, om een voorbeeld te geven, de staaf, waarvan het warmtegeleidingsvermogen gemeten wordt, coaxiaal plaatsen in het veld van twee even lange solenoïdes van verschillende diameter (diameterverhouding b.v. ongeveer 2). We denken ons de lengte der solenoïdes groot ten opzichte van de (grootste) diameter en de thermometers nabij de as op een afstand groot t.o.v. de lengte van de solenoïdes verwijderd. Het veld van een solenoïde neemt op groote afstand van deze evenredig met  $r^{-3}$  af (dipoolveld). Kiezen we de stroomen in de twee solenoïdes zoodanig, dat de dipolen van beiden gelijk van sterkte doch tegengesteld gericht zijn, dan neemt het veld op groote afstand van de solenoïde evenredig met  $r^{-5}$  af (quadrupoolveld). Op een dergelijke wijze kan men magneetvelden maken, welke ter plaatse van de te onderzoeken staaf homogeen zijn en naar buiten toe voldoende snel afnemen. \*)

Deze methode is zeker uitvoerbaar, maar geeft tot eenige technische moeilijkheden aanleiding met betrekking tot de relatieve plaats van de staaf, de magneetveldsolenoïdes, de vacuummantel en de thermometers.

c. Een andere mogelijkheid is, dat men magnetische velden ter plaatse van de thermometers vermijdt door supergeleidende omhulsels om de thermometers te plaatsen. Ook dit heeft echter eenige nadelen. Ten gevolge van de eindige waarde van het magnetische drempelveld moet men aan de te gebruiken velden een bovenste grens stellen. Speciaal bij de metingen van de warmte weerstand van lood is dit een ernstig bezwaar. Is het veld eenmaal binnengedrongen, dan wordt de toestand na het uitschakelen of verlagen van het magnetische veld tengevolge van het optreden van remanentie te ongedefinieerd om nog bruikbaar te zijn.

\*) Een dergelijke opstelling werd door Casimir in het Leidsche laboratorium bij magnetische onderzoeken gebruikt.

Behalve de reeds vermelde phosphorbronsthermometers en enkele andere weerstandsthermometers, komt in het heliumgebied ook een „discontinue” weerstandsthermometer, bestaande uit verschillende in serie geschakelde supergeleiders met geschikt gekozen sprongpunten, in aanmerking.

Deze zou eveneens magneetveld-afhankelijk zijn. Wanneer men de metingen verricht volgens een methode, waarbij, teneinde de invloeden van overgangsweerstanden te kunnen elimineeren, de temperatuur op twee plaatsen van een staaf (niet de uiteinden) gemeten wordt, zal steeds de stationnaire aanwijzing van *beide* thermometers veranderen, wanneer men de stookenergie verandert en de badtemperatuur constant houdt. Daar met zulke „discontinue” thermometers slechts temperaturen, in zeer bepaalde (kleine) intervallen gelegen, nauwkeurig gemeten kunnen worden, zou zoowel de stookenergie als de badtemperatuur geregeld dienen te worden, teneinde ermee meetbare temperatuursvervalen te kunnen instellen. Dit zou het meettempo waarschijnlijk te zeer vertragen.

Tenslotte moge er in verband met de methode, die door KOHLRAUSCH, JAEGER en DIESELHORST <sup>15)</sup> uitgewerkt werd, nog op gewezen worden, dat bij zuivere \*) metalen de te meten warmte-weerstand zelf weerstandsthermometer (en stooklichaam) kan zijn. Deze methode, welke in het waterstofgebied veelvuldig, in het heliumgebied een enkele maal gebruikt werd, zal in de §§ 5—7 uitvoerig besproken worden.

4. *De methode van de gasthermometrie* werd bij bepalingen van warmtegeleidingsvermogens door de HAAS en BREMMER <sup>16)</sup> en door MENDELSSOHN en PONTIUS <sup>17)</sup> gebruikt. De methoden van bovengenoemde onderzoekers hadden het bezwaar, dat de overgangsweerstanden niet of op voor critiek vatbare wijze geëlimineerd werden. Beter ware het een stel van twee zoo goed mogelijk gelijke gasthermometers als differentiaalinstrument te gebruiken. De overgangsglazen naar de thermometers mogen daarbij niet door de warmtestroom doorlopen worden. Deze methode lijkt

\*) De benodigde zuiverheid hangt af van het temperatuurgebied, waarin men werkt. De eisch is n.l., dat de temperatuurscoëfficiënt voldoende groot is om de gemiddelde temperatuursverandering met voldoende nauwkeurigheid uit de verandering van de elektrische weerstand te kunnen afleiden.

mij b.v. aangewezen om voor het onderzoek van lood in de buurt van het sprongpunt gebezigd te worden \*).

### 5. *Magnetische Thermometers.*

De bruikbaarheid van de magnetische susceptibiliteit van sommige zouten als middel om de temperatuurschaal op te baseeren, is als gevolg van de metingen van de HAAS en WIERSMA<sup>18)</sup> over de adiabatische demagnetisatie van paramagnetische zouten sterk naar voren gekomen. Het bestaan van relaxatieverschijnselen, gepaard gaande met warmteontwikkeling en periode- en veldafhankelijkheid van de susceptibiliteit, welke effecten het eerste door GORTER<sup>19)</sup> aangetoond werden, heeft mij er echter van doen afzien deze methode voor de temperatuurbepaling bij deze onderzoekingen te gebruiken. Een wisselstroommethode zou n.l. de aangewezen weg zijn om de vereischte gevoeligheid, bij een voldoende kleine warmtecapaciteit van de thermometers, te verkrijgen. \*\*)

### § 3. De bepaling van de stookenergie.

De stookenergie werd bij alle metingen elektrisch toegevoerd. Bij de methode van JAEGER en DIESELHORST werd deze bepaald uit de stroom, gemeten met een door HARTMANN en BRAUN of door de A.E.G. geleverde precisie-ampèremeter en de weerstand voor stroom  $I=0$ , door extrapolatie verkregen uit metingen met

\*) Een dergelijk apparaat werd door den heer Rademakers en mij ontworpen en gedeeltelijk gebouwd. Dit apparaat werd door hem afgebouwd. Voorloopige metingen, welke door hem dezer dagen met het apparaat aan lood nabij het sprongpunt verricht werden, verliepen bevredigend.

\*\*) Hierbij dient echter opgemerkt te worden, dat sinds de tijd, waarop de hier beschreven methoden ontwikkeld werden (1936—1937), over de relaxatieverschijnselen diverse onderzoekingen verricht zijn. Gedurende de ontwikkeling ontstonden de eerste metingen van Gorter over dit verschijnsel. De bruikbaarheid van dit type thermometer voor metingen van warmtegeleidingsvermogens zou nu aan de hand van de thans beschikbare gegevens geheel opnieuw overwogen moeten worden.

de compensatiebank. \*) Bij de andere methoden werd steeds de stroom door en de spanning over het stooklichaam gemeten. De schakeling was daarbij zooals in figuur II, 3 is aangegeven.

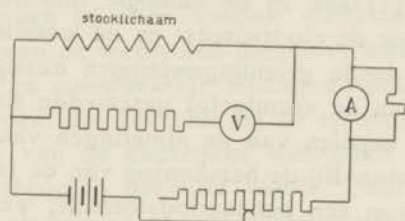


Fig. 3.

De stroom, welke door het stooklichaam (en de te meten warmte-weerstand) vloeit, werd met de HARTMANN en BRAUN of met de A. E. G. ampèremeter bepaald. De spanning werd met een Cambridge-milliampèremeter (0,3 mA voor 150 schaaldeelen) en een groote voorschakelweerstand bepaald. Alle gebruikte meters werden met tusschenpoozen van enkele maanden met de compensator van DIESELHORST tegen een normaalelement vergeleken. Tusschen twee calibraties verliep de aanwijzing niet storend veel. De gebruikelijke correcties werden aangebracht, te weten:

- 1°. de door de ampèremeter aangegeven stroomsterkte werd herleid tot de werkelijk optredende (met behulp van de calibratie van het instrument).
- 2°. op analoge wijze werd de voltmeteraanwijzing gecorrigeerd.
- 3°. de voltmeterstroom, welke bij deze schakelingswijze ook door de ampèremeter vloeit, werd van diens aanwijzing afgetrokken.

Behalve dezen moest nog een correctie worden aangebracht voor de warmte, ontwikkeld in de stroomtoevoerdraad van constantaan, welke het temperatuurverschil tusschen bad en staaf moest overbruggen. Deze mag, indien het warmteverlies door geleiding van deze draad bij stroom  $I = 0$  verwaarloosd mag worden, gelijkgesteld worden aan de helft van de erin ontwikkelde warmte.

\*) Zie voor deze extrapolaties enz. § 7 van dit hoofdstuk.

#### § 4. De vormfactor.

Onder de vormfactor ( $f$ ) verstaan we een grootheid van de dimensie  $[l]^{-1}$ , welke de verhouding van de weerstand van een homogeen isotroop lichaam tot de specifieke weerstand van het materiaal geeft. \*) Dank zij de analogie tusschen de differentiaalvergelijking voor de electriciteits- en de warmtegeleiding door metalen treedt bij beide geleidingsmetingen *dezelvde* vormfactor op. De bepaling van de vormfactor geschiedde slechts in enkele gevallen door het bepalen van de afmetingen van de weerstand onder een comparator. Bij de berekening van de factor werd dan gebruik gemaakt van een benaderingsformule, welke geldt voor lange bij benadering cilindrische geleiders. De vorm was dan zoo gekozen, dat van randcorrecties mocht worden afgezien.

In alle overige gevallen werd de vormfactor, gebruik makende van de bovenstaande analogie, berekend uit de bij  $0^{\circ}\text{C}$  bepaalde elektrische weerstand met behulp van de uit de literatuur bekende gegevens over het specifiek geleidingsvermogen. Daar deze over het algemeen een verrassend groote spreiding vertoonen, is in alle gevallen de door mij als juist aangenomen waarde van het elektrisch geleidingsvermogen bij  $0^{\circ}\text{C}$  opgegeven. Bij het vaststellen van deze waarde werd o.a. met de gegevens over de zuiverheid van de materialen, waaraan ze bepaald waren, rekening gehouden. Bij alle eigen resultaten is de restweerstandswaarde opgegeven. Hieruit kan men de zuiverheid eenigszins beoordeelen. De restweerstand kan niet steeds als maat voor de zuiverheid gebruikt worden, zooals blijkt uit het bestaan van een elektrisch „vormeffect”. \*\*) Het vermelde specifiek geleidingsvermogen werd voor *alle* materialen gebruikt, d.w.z. er werden geen correcties voor de restweerstand aangebracht.

#### § 5. De factoren, die de vorm en de dimensies van de weerstanden bij de methode van Jaeger en Diesselhorst bepalen.

Deze methode werd bij lage temperaturen door MEISSNER <sup>20)</sup> toegepast. De afmetingen, welke hij aan de weerstand gaf, maakten

\*) Voor een lange dunne cylinder, waarin de stroom in de richting van de as vloeit, is hij gelijk aan  $\frac{l}{0}$ .

\*\*) Zie hoofdstuk III, § 6.

het noodzakelijk, dat de meetstroom bij sommige metingen zeer groot was. Afgezien van de cryogeen-technische gevolgen hiervan\*), is het nauwkeurig meten van potentiaalverschillen (met de DIESELHORST-compensator of op andere wijze) bij zulke stroommen\*\*) onaangenaam. Daarom zal hier onderzocht worden, welke voorwaarden bij deze speciale methode aan de vorm en de afmetingen van de weerstand dienen te worden opgelegd, opdat een snelle en nauwkeurige meting mogelijk zij. Daarbij zal ondersteld worden, dat (evenals bij de metingen van MEISSNER) de verandering van de elektrische weerstand als maat voor de temperatuursverhoging gebruikt wordt. Daar zowel de thermische als de elektrische overgangsweerstanden voldoende klein gemaakt konden worden, is dit het eenvoudigst en het nauwkeurigst.

Allereerst moge dan gewezen worden op een theoretisch resultaat van KOHLRAUSCH<sup>21)</sup>:

*Wanneer in een geleider van willekeurige vorm in een stationaire toestand twee equipotentiaalvlakken I en II (potentialen  $V_I$  en  $V_{II}$ ) tevens twee vlakken van constante temperatuur zijn ( $T_I$  en  $T_{II}$ ), is de temperatuur op een willekeurige plaats uitsluitend een functie van deze potentialen en van de materiaaleigenschappen.*

Van deze laatste treedt slechts  $\int_{T_I}^{T_x} \frac{R}{\varrho} dT$  in het eindresultaat op.

Dit luidt:

$$\int_{T_I}^{T_x} \frac{R}{\varrho} dT = (V_x - V_I)(V_{II} - V_x), \quad (8)$$

waarin  $T_x$  en  $V_x$  de temperatuur, resp. potentiaal ter plaatse  $x$  voorstellen. Hierbij is ondersteld, dat geen elektrische of warmtestroom de begrenzing van de geleiders passeert, behalve door de

\*) De stroom bedroeg soms 200 A.

De beschrijving van de wijze, waarop cryogene gevolgen hiervan overwonnen werden, vult een publicatie van vele bladzijden bijna geheel.

\*\*) De spanningen, welke over de weerstand aangebracht moesten worden waren van de orde van 1 mV. (onafhankelijk van de vorm, zoals nog zal blijken).

genoemde vlakken. De methode is dus onafhankelijk van de speciale vorm van de gebruikte weerstand, mits met voldoende benadering aan de gestelde eischen voldaan wordt. In alle gevallen, waarbij de methode werd toegepast, was draad van constante diameter beschikbaar; de vorm van de weerstand was derhalve steeds een lange dunne cylinder. We zullen daarom alle berekeningen voor een „één-dimensionaal” probleem uitvoeren \*). Teneinde te komen tot de factoren, welke de afmetingen van de weerstand bepalen, zullen we nu achtereenvolgens in aanmerking nemen:

- 1°. De temperatuursverschillen, welke in de weerstand mogen optreden.
- 2°. De invloed van de overgangsweerstanden.
- 3°. De invloed van de gasresten en de straling.
- 4°. De insteltijd.

Enkele van deze punten zullen in de volgende paragrafen nog nader ter sprake komen.

1°. *De temperatuursverschillen, welke in de weerstand mogen optreden.*

Worden de einden van een draad op één bepaalde temperatuur gehouden, dan wordt de weerstandstoename tengevolge van de door de draad gestuurde stroom in eerste benadering gegeven door:

$$\delta R = \frac{1}{3} I^2 \cdot \varrho \cdot R \cdot r \cdot l^2, \quad (9)$$

waarin  $\delta R$  de gemiddelde waarde van de specifieke weerstandsverandering is,  $I$  de stroomdichtheid,  $\varrho$  de specifieke warmteweerstand,  $R$  de specifieke elektrische weerstand,  $r$  de verandering van de specifieke elektrische weerstand per °K en  $l$  de lengte van de

---

\*) Zoolang geen warmte door de begrenzende vlakken, uitgezonderd de twee boven vermelde aequipotentiaalvlakken wegvloeit, blijven alle conclusies (zoo-wel de in deze paragraaf als in § 7 vermelde) geldig, indien de vorm van het proeflichaam geen cylinder is.



draad voorstelt. \*) Met eerste benadering wordt hier bedoeld, dat de temperatuurafhankelijkheid van  $\varrho$ ,  $R$ , en  $r$  hierbij verwaarloosd is. Hoe groot men  $\delta R$  mag maken, opdat deze berekening nog geldig zij, wordt juist bepaald door de relatieve veranderingen van deze grootheden, d.w.z. door de waarden van

$$\frac{1}{\varrho} \frac{d\varrho}{dT} = \varrho^*, \quad \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = R^* \quad \text{en} \quad \frac{1}{r} \frac{dr}{dT} = \left(\frac{dR}{dT}\right)^{-1} \cdot \frac{d^2 R}{dT^2} = r^* \quad (10)$$

Indien men een berekeningswijze voor  $\delta R$  gebruikt, waarbij de variatie van  $\varrho$ ,  $R$  en  $r$  medegenomen wordt, komt men tot de conclusie, dat

$$1,2 \left( \varrho^* + R^* + \frac{r^*}{2} \right) \delta T \quad (11)$$

niet meer dan ongeveer 0,1 mag bedragen, wil de nauwkeurigheid 1 % bedragen \*\*). Hieruit volgt, dat geen verschillen tuschen de gemiddelde temperatuur van de draad en het bad toegelaten mogen worden, welke grooter zijn dan

$$\delta T_{\max} \cong \frac{0,08}{\varrho^* + R^* + \frac{1}{2} r^*} \quad (12)$$

indien men slechts de nulde benadering in de rekening wensch mede te nemen. Variëren nu  $\varrho$  en  $R$  in de omgeving van de badtemperatuur  $T_0$  respectievelijk ongeveer evenredig met  $T^n$  en met  $T^m$ , dan komt men tot het resultaat, dat

$$\delta T_{\max} = \frac{0,08 \cdot T_0}{n + m + \frac{1}{2}(m-1)} = \frac{0,08 \cdot T_0}{n + \frac{3}{2}m - \frac{1}{2}} \quad (13)$$

Dit geeft voor zuivere metalen in het waterstofgebied

$$\frac{\delta T_{\max}}{T_0} \cong \frac{1}{100} \quad (14)$$

\*) Men zie voor de aan deze methode verbonden approximatierekening § 7 van dit hoofdstuk.

\*\*\*) Dat dit noodig is, volgt uit het feit, dat het in deze approximatie onverschillig moet zijn of in formule (27)  $\delta T^{(1)}$  of  $\delta T^{(2)}$  voor  $\delta T$  ingevuld wordt. Dat het ook voldoende is in de normaal optredende gevallen, volgt uit het feit, dat de coëfficiënt van de volgende term in de reeksontwikkeling naar  $\delta T$  van dezelfde orde van grootte als die in formule (13) moet zijn en  $\delta T$  kleiner dan 1 is. Uit de metingen bleek, dat de navolgende, hierop gebaseerde schatting, eenigszins aan de voorzichtige kant is.



Voor het toe te laten voltage  $V$  wordt dus gevonden:

$$V \cong \sqrt{\frac{3R}{e} \cdot \frac{T}{100}} \cong 0,2 \cdot T \sqrt{L_T} \quad (15)$$

hetgeen, zooals op grond van de rekening van KOHLRAUSCH te verwachten is, onafhankelijk is van de afmetingen van de draad.

Met  $L_T$  is hier de waarde van  $\frac{R}{eT}$  bedoeld. Daar de waarde van deze grootheid in het te beschouwen temperatuurgebied in tegenstelling met het geval  $T \gg \theta$  sterk van de temperatuur afhangt, zal ter onderscheiding van de WIEDEMANN-FRANZ *constante* hieraan in den vervolge de naam WIEDEMANN-FRANZ *getal* verbonden worden.

Uit formule 14 volgt de conclusie, dat de afmetingen van de draad op grond van *andere* overwegingen bepaald mogen worden.

*De combinatie van diameter en lengte wordt nu zoo gekozen, dat*

- 1°. de mogelijkheid bestaat de *overgangsweerstanden* relatief sterk te verkleinen door de draadeinden tot bollen van relatief groote diameter te smelten. Dit is gemakkelijk uitvoerbaar bij draden met een diameter tusschen 0,05 en 0,3 mm.
- 2°. het *warmtetransport* door de *geleiding* van de gasresten en door de *straling* voldoende klein blijft. De grootte van de hierdoor in het eindresultaat veroorzaakte fout is evenredig met  $l^3 \cdot d^{-1}$ .
- 3°. de lengte niet zóó groot is, dat de *instelling* te lang duurt \*). Indien afgezien wordt van de temperatuurafhankelijkheid van de diverse materiaalgrootheden, vindt men dat: de zich „onvervormd” afkoelende temperatuurverdeelingen

---

\*) Na elk commuteren van de stroom moet men een tijd wachten. Deze tijd is tengevolge van het exponentieel uitsterven van de temperatuursverschillen met de stationnaire toestand slechts weinig korter dan de „normale” insteltijd.

(karakteristieke functies van het randwaardeprobleem) van de vorm  $\sin n\pi \frac{x}{l}$  zijn. De tijdafhankelijkheid van de amplitudefactoren  $A(n, t)$  wordt dan gegeven door

$$A(n, t) = e^{-\frac{n^2 \pi^2}{l^2 \rho_t C_t} t} \quad (16)$$

In verband met de verdeling der eindtemperatuur, welke zoodanig is, dat het temperatuursverschil tusschen het midden van de draad en een punt op een afstand  $x$  uit het midden evenredig is met  $x$ , is de coëfficiënt van de term met  $n=1$  overwegend de grootste. Daar dit tevens de term is, welks amplitude het langzaamst afneemt, mag men de „insteltijd” berekenen uit

$$t = \frac{5 l^2 \rho_t C_t}{\pi^2} \quad (17)$$

Na deze tijd is het verschil van de temperaturen met de stationnaire eindtemperatuur tot op 1% van zijn oorspronkelijke waarde gedaald.

Tenslotte worden de waarden van  $V$  nog begrensd door de eisch van niet te groote stroomsterkten. Hoewel geen dezer voorwaarden een ernstige begrenzing voor de bruikbaarheid van de methode vormen, is het toch nuttig ze zich bewust te worden; anders worden n.l. of „slechts” de metingen moeizaam of de meetresultaten onbetrouwbaar. De belangrijkheid hiervan kan men op grond van publicaties aantonen.

De draden, die als weerstanden gebezigd werden, hadden een diameter tusschen 0,1 en 0,25 mm en varieerden ongeveer in lengte van 8 tot 50 cm.

## § 6. De verschillende apparaten, zooals die bij de methode van Jaeger en Diesselhorst gebruikt werden.

Voor de metingen aan lood-, tin- en gouddraden werd de volgende constructie van het apparaat gebruikt (zie fig. II, 4 en detail in fig. II, 5).

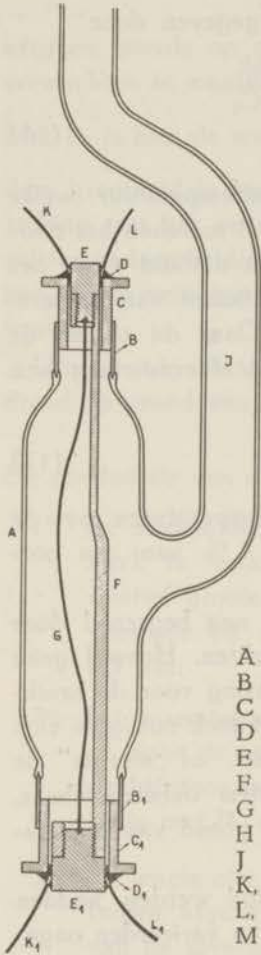


Fig. II, 4.

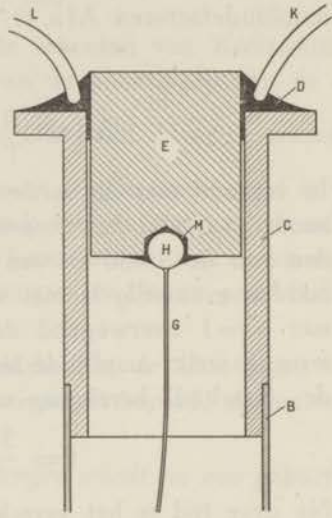


Fig. II, 5.

- |                     |   |  |
|---------------------|---|--|
| A                   | — | Glazen wand van het vacuumreservoir.                       |
| B en B <sub>1</sub> | — | Platinaringen.   |
| C en C <sub>1</sub> | — | Koperen cylinders.   |
| D en D <sub>1</sub> | — | Soldeernaad.   |
| E en E <sub>1</sub> | — | Koperen stopjes.   |
| F                   | — | Steun van galliet.   |
| G                   | — | Te onderzoeken weerstand.                                  |
| H                   | — | Bolletje van het materiaal van G.                          |
| J                   | — | Pompbuis.  |
| K, K <sub>1</sub>   | — | Stroomdraden.  |
| L, L <sub>1</sub>   | — | Potentiaaldraden.  |
| M                   | — | Holte, waarin H bijna past, opgevuld met soldeermateriaal. |

Aan beide einden van een glazen buis A met een diameter van ongeveer 13 mm werden platinaringen B en  $B_1$  gesmolten. Hieraan werden de koperen ringen C en  $C_1$  met zilver vastgesoldeerd. Deze hadden ongelijke inwendige diameters, resp. 6 en 7 mm. In deze ringen pasten stopjes E en  $E_1$  van iets kleinere diameter. Op de dunnere uiteinden van deze stopjes was schroefdraad aangebracht. Deze schroefdraad paste in de uiteinden van een steun F van gallaliet, welke over het grootste deel zijner lengte een halve cylindermantel was. Slechts aan de uiteinden was het volle materiaal gespaard op de gaten na, noodig om de stoppen E en  $E_1$  in te kunnen schroeven. De grootste diameter van de steun was kleiner dan 7 mm. Verder diende de zijbuis J om het toestel met een 4-traps kwikpomp hoogvacuum te kunnen pompen.

De buis J en de vier voor de weerstandsmeting benodigde toevoerdraden (K,  $K_1$ , L en  $L_1$ ) gingen door de kap van de cryostaat, welke het geheel omsloot. Daar het cryogene deel verder geheel gelijk was aan dat van het later te beschrijven toestel is het onnoodig dit hier te doen.

Het *monteren* ging als volgt:

De glazen werden uit de kap genomen en het door middel van het „S-stukje” \*) van de pomp loskoppelbare deel, werd in een statief geplaatst. De steun F met de eraan geschroefde stopjes E en  $E_1$  werd uit de buis A genomen. Aan een draad van het gewenschte materiaal werden bolletjes gesmolten door deze aan de uiteinden plaatselijk te verwarmen met een puntvlam. De druppeltjes gesmolten materiaal bleven aan de draad hangen tot de diameter ongeveer 10 maal die van de draad was. De hiervoor benodigde draadlengte werd bepaald. Een draad (G) met aan beide zijden zoo'n bolletje werd op de gewenschte lengte gebracht en tusschen de stopjes E en  $E_1$  vastgesoldeerd. De stopjes (E en  $E_1$ ) hadden aan de vlakke binnenzijden kleine uitsparingen, welke ongeveer  $1\frac{1}{2}$  mm breed en 1 mm diep waren. \*\*) Deze werden van een laagje tin of zilversoldeer voorzien al naar gelang van het te soldeeren materiaal. De bolletjes werden in deze holtes vastgesol-

\*) Glazen buis van deze vorm:  $C_1$ , aan beide zijden eindigend in slijpstukjes. Deze waren gecentreerd op één as. (zie fig. II, 13)

\*\*) Zie fig. I, 5.

deerd. Op deze wijze kon de soldeerlaag dun en de oppervlakte van de overgangslaag groot gemaakt worden.

De draad (G) hing bij de metingen van lood en tin eenigszins slap om spanningen na de afkoeling te vermijden (bij de metingen van het goud en het platina was de draad gespiraliseerd). Het geheel werd dan in de buis A geschoven en de stopjes E en E<sub>1</sub> werden bij D en D<sub>1</sub> vacuumdicht aan C en C<sub>1</sub> gesoldeerd met Wood's metaal of tin. Gelijktijdig hiermee werden de stroom en potentiaaldraden K, K<sub>1</sub> en L, L<sub>1</sub> vastgesoldeerd.

In de cryostaatsruimte bevond zich behalve een roerder en een stooklichaam nog een der geijkte loodweerstandsthermometers, die in § 11 beschreven zullen worden. Nadat de glazen en het „Stukje” weer op hun plaats gebracht waren en het apparaat op vacuumdichtheid beproefd was, was het voor de meting gereed.

De apparaten waren zoo klein, dat er gemakkelijk drie tegelijk in één cryostaat ondergebracht konden worden. Dit was o.a. van veel belang bij het onderzoek van vele specimen van één bepaalde stof, die men derhalve onder nauwkeurig dezelfde temperatuurcondities kon onderzoeken. Ook bij de metingen, waarbij door lengte- en diktevariatie de verwaarloosbaarheid van de overgangsweerstanden gecontroleerd werd, bespaarde dit tijd, daar op deze wijze twee à drie weerstanden op één dag gemeten konden worden.

Bij de bepaling van de warmteweerstand van platina werd een nog eenigszins vereenvoudigde vorm gebruikt. Deze was als volgt (zie fig. II, 6):

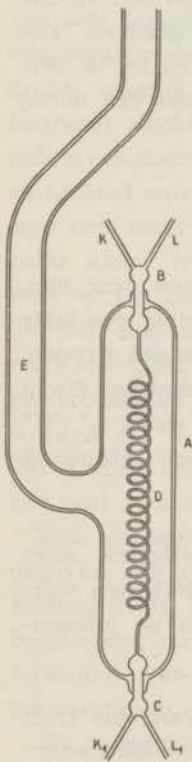
De glazen buis A werd als vacuummantel gehandhaafd. De thermische en elektrische doorvoeringen naar het bad werden nu echter direct (bij B en C) van kort en dik platina (3—5 mm lang, ~ 0,6 mm dik) door het Jena normaalglas gesmolten, nadat zij aan één zijde aan de platina stroom- en potentiaalleidingen K, K<sub>1</sub> en L, L<sub>1</sub> en aan de andere zijde aan de te meten weerstand D waren gesmolten. De overgangsplaatsen vormden daarbij na het lasschen in de knalgasvlam kleine bolletjes. Door de zijbuizen E werden deze apparaten, waarvan er desgewenscht gemakkelijk drie in één cryostaat konden worden gebruikt, hoogvacuum gepompt.

Aan het einde van deze paragraaf moge een korte opsomming

van de *voornaamste voor- en nadeelen van deze methode* gegeven worden:

De *voordeelen* zijn:

1°. Metalen, welke in de vorm van dunne draden aanwezig zijn, kunnen met deze methode (in tegenstelling met de meer gebruikelijke methoden) gemakkelijk onderzocht worden. Hierin zijn wellicht nog mogelijkheden gelegen in ver-



- A — Glazen wand van het vacuumreservoir.  
 B en C — Platina-doorvoeren ( $\phi = 0,6 \text{ mm}$ ;  
 $l = 4 \text{ mm}$ )  
 D — Te onderzoeken weerstand van platina  
 ( $\phi = 0,15 \text{ mm}$ ;  $l \sim 400 \text{ mm}$ ).  
 E — Pompbuis.  
 K en K<sub>1</sub> — Stroomdraden.  
 L en L<sub>1</sub> — Potentiaaldraden.

Fig. II, 6

band met onderzoekingen naar een analogon van het (nog niet afdoende bewezen) elektrische vormeffect. <sup>27)</sup>

2°. De omvang van de apparatuur is zeer gering. Hierdoor is

het mogelijk meer dan één apparaat tegelijk in één normale cryostaat te monteeren. Dit is speciaal van belang, indien het gedrag van verschillende weerstanden van één of ander materiaal vergeleken moeten worden.

- 3°. De constructie is eenvoudig. Hierdoor is het mogelijk in korten tijd diverse „apparaten” voor de meting gereed te maken.
- 4°. De stookenergieën zijn steeds gering (in vergelijking met de meting volgens andere methoden). Dit beïnvloedt de tijd, gedurende welke met één cryostaatvulling gemeten kan worden, gunstig. Indien metingen tusschen 4 en 14 °K verricht moeten worden, kan men hiervan wellicht een nuttig gebruik maken.

De voornaamste *nadeelen* zijn:

- 1°. De benodigde routine is vrij groot. Bezit men deze niet, dan worden gemakkelijk stroomen van een weinig geschikte grootte gebruikt of moeten veel stroomen gebruikt worden. Ook de toepassing van de benaderingsrekening eischt eenige routine. Eenig inzicht in de grootte, welke  $\rho^*$ ,  $R^*$  en  $r^*$  zoo ongeveer zullen hebben, bekort het rekenwerk zeer aanzienlijk.
- 2°. Aan de verwaarloosbaarheid van de randeffecten moet steeds groote zorg besteed worden. Met randeffecten worden hier zoowel de overgangsweerstanden als de inhomogeniteiten bedoeld.
- 3°. De methode is gebonden aan het bestaan van een (niet te kleine) temperatuurscoëfficiënt van de elektrische weerstand. Dit vormt voor metalen, welke niet zeer zuiver zijn (of suprageleidend worden), bij heliumtemperaturen een ernstige moeilijkheid.
- 4°. De methode leent zich vrijwel uitsluitend voor de meting van lange, dunne draden.



In het waterstofgebied wordt de nauwkeurigheid meestal begrensd door de bepaling van  $\frac{dR}{dT}$  als functie van T.

§ 7. De berekening van de resultaten bij de metingen volgens de methode van Jaeger en Diesselhorst.

De berekening der resultaten vereischt een benaderingsrekening. Indien we op deze vooruitlopen en teruggaan tot de in § 5 in het kort weergegeven resultaten hiervan, is de noodzakelijkheid van een dergelijke rekenwijze eenvoudig in te zien. Het maximale temperatuursverschil tusschen het midden en de uiteinden van de draad, waarbij de nulde benadering nog toegepast mag worden, bedraagt slechts enkele promilles van de absolute temperatuur, indien een precisie van één op honderd als eisch geldt. In het waterstofgebied wordt dit dus slechts enkele honderdste graden. Indien men een successieve approximatie zou willen vermijden door met zulke kleine temperatuursverschillen ( $0,01$  °K) te meten, stuit men op het bezwaar, dat: 1° de temperatuursschommelingen van het bad dan zeer storend worden; 2° de eischen, welke aan de nauwkeurigheid van de weerstandsmeting (speciaal bij de minder zuivere draden) gesteld moeten worden, zeer aanzienlijk verzwaaard worden; n.l. in eenigszins ongunstige gevallen reeds tot 1 op  $10^6$ . Dit is, daar het bij verschillende meetstroomen dient te geschieden, een zeer zware eisch.

Een dergelijke benaderingsmethode werd door MEISSNER <sup>20)</sup> gegeven. Hij ging uit van het op blz. 13 aangehaalde resultaat van KOHLRAUSCH. De vorm, waarin MEISSNER het resultaat van zijn berekening geeft, laat echter niet toe het resultaat van een serie metingen met verschillende meetstroomen, doch constante badtemperaturen, overzichtelijk tot één eindresultaat samen te stellen.

Bij temperaturen vergelijkbaar met of grooter dan de Debye-temperatuur is het geldigheidsgebied van de approximatie van MEISSNER zeer groot, als gevolg van de geldigheid van de wet van

WIEDEMANN-FRANZ en de kleine waarde van  $\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$ .

Bij lage temperaturen is echter de mate van temperatuurafhanke-  
lijkheid van het WIEDEMANN-FRANZ-getal vergelijkbaar met die

van de specifieke warmteweerstand  $\varrho$ , de specifieke elektrische weerstand  $R$  en  $r$  (symbool voor  $\frac{dR}{dT}$ ).

De hieronder volgende methode bezit het voordeel, dat bij gebruik van meer dan twee meetstroomen bij één badtemperatuur op eenvoudige wijze een overzicht over het geheele experimenteele materiaal verkregen kan worden.

*De approximatierekening.*

Beschouw een homogene draad met een lengte  $2l$ , een dwarsdoorsnede  $O$ , welks uiteinden op één en dezelfde constante temperatuur gehouden worden en welke zijdelings thermisch geïsoleerd is. Gaat door zoo'n draad een stroom  $i$ , dan is de temperatuur ( $T$ ) als functie van de plaats ( $x$ ) gegeven door:

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = I^2 \cdot R \cdot \varrho =: i^2 \cdot \frac{R_t}{l} \cdot \frac{\varrho_t}{l}, \quad (18)$$

als  $R_t$  en  $\varrho_t$  de totale elektrische respectievelijk warmteweerstand van de draad,  $i$  de totale stroomsterkte,  $R$  en  $\varrho$  de soortelijke elektrische en warmteweerstand van het materiaal en  $I$  de stroomdichtheid voorstellen.

Laat men de oorsprong van het coördinatenstelsel samenvallen met het midden der draad en beschouwt men in eerste benadering  $R$  en  $\varrho$  als onafhankelijk van  $T$ , dan geeft tweemaal integreren

$$T_x - T_o = \Delta T_x^{(0)} = \frac{1}{2} I^2 \cdot \varrho \cdot R \cdot x^2, \quad (19)$$

waarin  $T_o$  de temperatuur van het midden van de draad voorstelt. De (0) duidt hierbij aan, dat de formule slechts in nulde benadering geldt; de verkorte aanduiding  $\Delta T_x$  voor  $T_x - T_o$  geeft aan, dat de formule slechts voor kleine temperatuursverschillen geldig is.

De eerste benadering wordt nu verkregen door

$$\varrho = \varrho_o \left\{ 1 + \frac{1}{\varrho_o} \cdot \left( \frac{d\varrho}{dT} \right)_o \cdot \Delta T \right\} = \varrho_o + \varrho_o^* \Delta T \quad (20)$$

$$R = R_o \left\{ 1 + \frac{1}{R_o} \cdot \left( \frac{dR}{dT} \right)_o \cdot \Delta T \right\} = R_o + R_o^* \Delta T \quad (21)$$

te stellen en deze waarden in de differentiaal vergelijking in te vullen onder substitutie van  $\Delta T_x^{(0)}$  voor  $\Delta T$ .

$\varrho^*$ ,  $R^*$  en  $r^*$  zijn hierin verkorte aanduidingen voor de temperatuurscoëfficiënten van  $\varrho$ ,  $R$  en  $r$  ( $= \frac{dR}{dT}$ ).

Na de analoge integraties vindt men dan

$$\Delta T_x^{(1)} = -\frac{1}{2} I^2 \cdot \varrho_0 R_0 x^2 \left\{ 1 - \frac{1}{4} (\varrho^* + R^*) \overline{\Delta T^{(0)}} \frac{x^2}{l^2} \right\} \quad (22)$$

en hieruit

$$\Delta R_x^{(1)} = -\frac{1}{2} I^2 \cdot \varrho_0 R_0 r_0 x^2 \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{4} (\varrho^* + R^* + 3r^*) \overline{\Delta T^{(0)}} \frac{x^2}{l^2} \right\} \quad (23)$$

$$\text{wanneer analoog } \frac{dR}{dT} = r = r_0 (1 + r^* \Delta T) \quad (24)$$

gesteld wordt en

$$\overline{\Delta T^{(0)}} = -\frac{1}{6} I^2 \varrho R l^2 \quad (25)$$

Nu dient er echter aan gedacht te worden, dat de grootheden  $\varrho_0$ ,  $R_0$  en  $r_0$  in deze rekening betrekking hebben op het midden der draad (zie formule 19). Rekenen we deze om op badtemperatuur (eind van de draad) met behulp van de voor deze grootheden geldende relatie

$$f_0 = f_B (1 + f_B^* \cdot \Delta T_l) = f_B \left( 1 + \frac{3}{2} f_B^* \Delta T \right), \quad (26)$$

waarin  $\overline{\Delta T}$  weer gelijk  $\overline{\Delta T^{(0)}}$  genomen mag worden, en

$$f_B^* = \left( \frac{1}{f} \frac{df}{dT} \right)_B, \text{ dan wordt } \Delta R^{(1)} = \frac{1}{3} I^2 \cdot \varrho_B \cdot R_B \cdot r_B l^2 \cdot \left\{ 1 + 1,2 (\varrho^* + R^* + \frac{1}{2} r^*) \overline{\Delta T^{(0)}} \right\} \quad (27)$$

gevonden.

Na invoeren van de experimenteel bepaalde grootheden, \*) te weten de stroomsterkte  $i$ , de weerstand bij  $T$  °K,  $R_T$ , de temperatuurs-coëfficiënt,  $r_T$ , de weerstand bij 0 °C.,  $R_0$ , wordt dit:

\*) Ter onderscheiding van de specifieke grootheden, worden deze door cursief gedrukte letters aangegeven.

$$\varrho = 12 \frac{d R_T}{d i^2} \frac{R_0}{R_0 R_T r_T \left\{ 1 + 1,2 \left( \varrho^* + R^* + \frac{r^*}{2} \right) \Delta T^0 \right\}} \quad (28)$$

waarin slechts  $\varrho$  en  $R_0$  soortelijke weerstanden zijn \*).

Dit kunnen we nog schrijven als

$$\varrho = 12 \frac{R_0}{R_0} \cdot \frac{dT}{d(i^2 R_T)} \frac{1}{1 + 1,2 \left( \varrho^* + R^* + \frac{r^*}{2} \right) \Delta T} \quad (29)$$

Hierin beantwoordt de tweede factor aan de warmte-weerstand van de geheele draad, de eerste is de vormfactor. De 12 is het gevolg van de twee warmteafvoerende uiteinden (factor 4) en de gelijkmatige verdeling van de stookenergie over de lengte van de draad (factor 3). De laatste factor geeft de correctie voor de

temperatuurafhankelijkheid van  $\varrho$ ,  $R$  en  $\frac{dR}{dT}$  weer.

Een enkel woord dient nog gezegd te worden over de toepassing van formule (29), aangezien  $\varrho^*$  voorloopig nog onbekend is. Hierbij werd gerekend volgens het bij de successieve approximatie gebruikelijke schema.

De convergentie was gewoonlijk snel. Het rekenwerk kon aanzienlijk bekort worden, doordat de waarden van  $\varrho^*$  a priori met redelijke nauwkeurigheid geschat konden worden. Is n.l. de restweerstand klein t.o.v.  $R_T/R_0$ , dan verandert  $\varrho$  ongeveer evenredig met  $T^2$ , derhalve is  $\varrho^* = 2 \cdot T^{-1}$ ; overweegt daarentegen de restweerstand in  $R_T/R_0$ , dan is  $\varrho^*$  ongeveer gelijk  $-1 \cdot T^{-1}$ . Ook in de niet extreme gevallen, waar dus  $(R_T/R_0 - z)$  met  $z$  vergelijkbaar is, laat  $\varrho^*$  zich vrij goed schatten (met behulp van de verhouding

\*)  $\Delta T^{(0)}$  mag men hier door  $\Delta T$  vervangen, daar men niet zonder meer mag aannemen, dat de benadering nog geldt, indien dit tot merkbaar verschillende resultaten zou leiden. De met een ster gemerkte grootheden mogen naar verkiezing beschouwd worden als grootheden, welke op de geheele draad betrekking hebben of als specifieke. Zij hebben de dimensie  $[T]^{-1}$ .

$\left(\frac{R_T/R_0 - z}{z}\right)^*$ ). Tenslotte dient opgemerkt te worden, dat de correctieterm met  $q^*$  slechts een betrekkelijk klein additief bedrag is bij  $(R^* + \frac{1}{2}r^*)$ . De waarde van deze laatste grootte is ongeveer  $5 \cdot T^{-1}$ .

Daar de weerstanden niet in thermisch evenwicht bepaald worden (warmteontwikkeling van de meetstroom), zijn de waarden van  $R^*$  en  $r^*$  ook niet direct met voldoende precisie bekend. Hier-

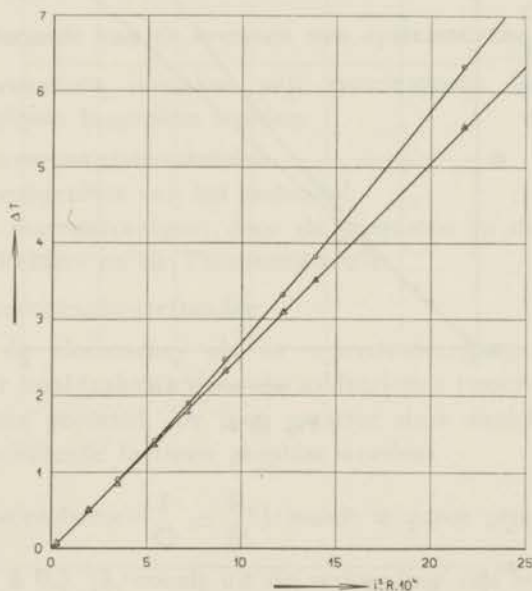


Fig. II, 7.

aan kon echter betrekkelijk gemakkelijk tegemoet gekomen worden, door de kleinste stroom zoo laag mogelijk te nemen (warmteontwikkeling evenredig met  $i^2$ !)

Bij de tweede doorrekening konden dan eventueel de gewijzigde waarden van  $R_T$ ,  $R^*$ , en  $r^*$  tegelijk mede in aanmerking genomen worden.

In de fig. II, 7, 8 en 9 zijn voorbeelden gegeven van de resultaten van deze reducties respectievelijk voor metingen in  $N_2$ ,  $H_2$ , en He. Horizontaal is hierbij de ontwikkelde warmte uitgezet,

\*) Bij deze schatting moet men er om denken, dat het Wiedemann-Franz-getal voor de „ideale” term kleiner is dan  $\frac{\pi^2 k^2}{3 e^2}$

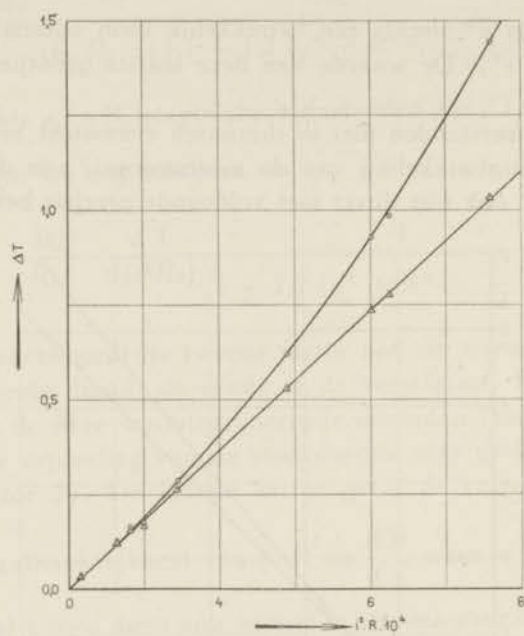


Fig. II, 8.

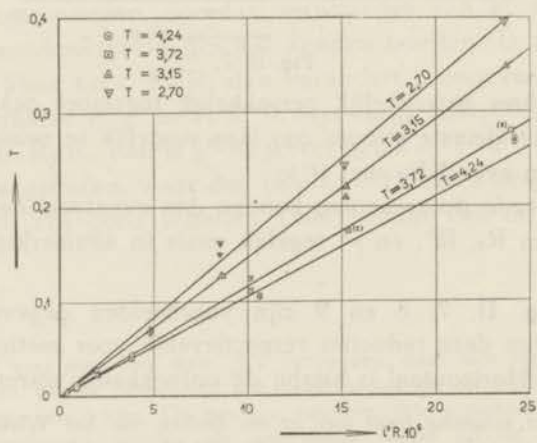


Fig. II, 9.

verticaal de erdoor veroorzaakte temperatuurstijging. De tangens van de hellingshoek geeft dan, op een multiplicatieve factor na, direct de warmteweerstand. De gestippelde krommen en de erop liggende punten geven de waarden van  $\delta T$ , berekend zonder rekening te houden met de correctiefactor (zie formule 29). De getrokken lijnen laten de resultaten na de correcties zien. Zoolang de benadering geldig is, moeten de gecorrigeerde punten op een rechte lijn liggen.

### § 8. Discussie van de bronnen van systematische fouten.

Als voornaamste oorzaken van systematische fouten zullen achtereenvolgens besproken worden:

- 1°. De overgangsweerstanden.
- 2°. Inhomogeniteit van het materiaal.
- 3°. Het warmtetransport door de gasresten en door straling.
- 4°. De Peltier- en de Thomsonwarmte.

#### 1. De overgangsweerstanden.

Zowel de elektrische- als de warmte-overgangsweerstanden worden hier hoofdzakelijk door de soldeerlagen tusschen de draad en de stopjes gevormd. De fout, waartoe deze aanleiding geven, kan in verschillende factoren gesplitst worden:

- 1°. De vormfactor ( $\frac{l}{O} = \frac{R_o}{R_o}$ ) wordt te groot gemeten en wel

0,01 à 0,1 %, zooals uit de verhouding van het specifieke geleidingsvermogen van de draad tot die van het soldeermateriaal en de verhouding van de grootten der vormfactoren volgt.

$$\frac{O_{\text{soldeer}}}{O_{\text{draad}}} \approx 100; \quad \frac{I_{\text{soldeer}}}{I_{\text{draad}}} \approx 1000; \quad \frac{Q_{\text{soldeer}}}{Q_{\text{draad}}} = 1 \text{ à } 10$$

- 2°. De onjuiste interpretatie van de gegevens bij de berekening

van  $\frac{dT}{d(i^2R)}$ , welke de volgende onjuistheden bevat:

- a. De stookenergie per lengte-eenheid wordt te hoog berekend, daar de specifieke elektrische weerstand van het soldeer hoger is dan die van het te onderzoeken metaal.

- b. Bij de bepaling van  $\frac{dR}{dT}$  laat men de geheele draad *gelijk* in temperatuur stijgen, bij de bepaling van T uit R bij de eigenlijke meting is de temperatuurstijging in het midden het grootst.

Deze beide effecten hebben ongeveer gelijke doch tegengestelde invloed op de einduitkomst (elk is van de orde van gootte  $\frac{R_{\text{soldeer}}}{R_T}$  of wel van de orde 0.1 à 10/100).

- 3°. De specifieke warmteweerstand is inhomogeen, hetgeen niet in rekening is gebracht. Door een doorsnede stroomt des te meer warmte, naarmate hij dichter bij het uiteinde gelegen is. Ook dit veroorzaakt een fout van de grootteorde 0,1 à 10/100.

De correctie wordt dus in normale gevallen hoogstens  $\frac{1}{2}$  à 1 %. In het ongunstigste geval werden proeven genomen om door variatie van de diameter van de draad en van diens lengte na te gaan of de kleinheid van de correctie experimenteel bevestigd werd \*).

Het systematische verschil tusschen het specifieke warmtegeleidingsvermogen berekend uit de metingen aan deze draden is aanzienlijk kleiner dan de meetprecisie. De meetprecisie voor deze absolute waarde behoorende bij één waarnemingspunt, bedraagt 2 à 3 %. Hierbij moge opgemerkt worden, dat voor deze schatting de som van alle berekenbare fouten genomen is; voor warmtegeleidingsmetingen is dit een groote nauwkeurigheid.

## 2. De inhomogeniteit van het materiaal.

KOHLRAUSCH <sup>21)</sup> heeft aangetoond, dat de vorm van het lichaam, waaraan de warmteweerstand onderzocht wordt, van geen belang is, mits o.a. voldaan is aan de voorwaarde, dat het materiaal homogeen en isotroop is \*\*). Met homogeen en isotroop bedoelen we hier meer speciaal, dat de specifieke elektrische- en warmteweerstand in alle delen van de draad dezelfde en onafhankelijk van de richting is.

\*) Zie de in hoofdstuk III § 2 (en 3) vermelde metingen aan lood (en tin).

\*\*\*) Zie ook hoofdstuk II § 5.



Indien het uitgangsmateriaal homogeen verondersteld wordt, kunnen inhomogeniteiten optreden tengevolge van

- 1°. het onvoldoende getemperd zijn van de einden van de draad bij het electrisch temperen.
- 2°. het verwarmen (temperen) der uiteinden bij het soldeeren of lasschen van ongetemperde draden.

Het is zonder meer duidelijk, dat deze gevallen tegengestelde invloeden hebben en wel geeft het eerste geval een te groote gemeten  $\varrho$ . Een ruwe berekening leert, dat deze invloeden respectievelijk slechts van eenig belang geweest kunnen zijn bij de metingen van Pt 1 en Pt 2 en hier van de orde van 1 % waren. (zie hoofdstuk III, § 8).

### 3. Warmtegeleiding van de gasresten en door straling.

Deze kunnen het eenvoudigst gezamenlijk behandeld worden, daar de straling zich in zekeren zin als een „Knudsen gas” gedraagt (zie ook <sup>4</sup>)).

In het geval van 2 lange coaxiale cylinders met een groote diameterverhouding, waartusschen een temperatuursverschil bestaat, dat klein is t.o.v. de absolute temperatuur, is de *warmteoverdracht*  $W_g$  door *geleiding* van de eene cylinder op de andere per cm lengte:

$$W_g = a \cdot \pi r \cdot n \bar{c} \cdot k \Delta T = \pi a r \cdot \sqrt{\frac{2RT}{M} \cdot \frac{p_0 T_0}{T} \cdot \frac{1}{p}} \cdot R \Delta T \quad (31)$$

waarin  $a$  de accommodatiecoëfficiënt van de *dunne* cylinder is <sup>\*</sup>),  $r$  diens straal,  $n$  het aantal moleculen per  $\text{cm}^3$ ,  $\bar{c}$  de gemiddelde absolute waarde van hun snelheid,  $M$  hun moleculair gewicht,  $p_0$  de druk, welke bij de temperatuur  $T_0$  gemeten wordt,  $p$  de druk, welke een grammolecule van het gas zou uitoefenen bij  $T_0$  in een volume van  $1 \text{ cm}^3$ ,  $\Delta T$  het temperatuursverschil tusschen de beide cylinders.

<sup>\*</sup>) Dat slechts de  $\alpha$  en  $\beta$  voor de *dunne* cylinder optreden, vindt zijn oorzaak in het feit, dat aangenomen is, dat het stralingsevenwicht en de snelheidsverdeling van het gas door de *wijdste* cylinder beheerscht worden. Of deze onderstelling juist is, hangt er van af of de oppervlakteverhouding groot is vergeleken met de verhouding van de accommodatie- resp. emissiecoëfficiënten. Men bedenke, dat deze laatste bij waterstof temperaturen genomen moet worden voor  $\lambda \cong 20 \mu$ , bij heliumtemperaturen voor  $\lambda \cong \frac{1}{2} \text{ mm}$ . Door het afnemen van  $\beta$  met  $\lambda$  (voor metalen) daalt  $W_g$  sneller dan evenredig met  $T^2 \Delta T$ .

Voor de *warmteoverdracht door straling* vindt men

$$W_s = \beta \cdot 2 \pi r \cdot 4 A T^3 \Delta T. \quad (32)$$

Hierin is  $\beta$  de emissie coëfficiënt van de *dunne* cylinder \*) en  $A$  de stralingsconstante uit de  $T^4$ -wet voor de totale straling. Bij zuurstof temperaturen overweegt de correctie wegens straling gewoonlijk (althans, indien we ten onrechte  $\beta \cong 1$  nemen). De correctie, waartoe beide effecten tezamen aanleiding geven, kan in een vorm gebracht worden, welke een vergelijking met het „ideale” geval mogelijk maakt. Indien we  $W_g + W_s = W$  stellen, luidt deze

$$\frac{\Delta T_{\text{corr}}}{\Delta T} = \frac{2 \varrho \cdot W l^2}{5 O}$$

Onder normale condities ( $l < 50$  cm,  $r > 0.05$  mm,  $\varrho < 0.1$ ,  $p_0 < 10^{-5}$  mm kw. dr.) zijn beide correcties bij waterstof temperaturen zeer klein, de correctie wegens straling is vereweg de kleinste. De verwaarloosbaarheid van de correctie wegens geleiding werd hier steeds experimenteel gecontroleerd door de druk \*\*) te bepalen, waarbij de invloed merkbaar werd. Ook dit toonde aan, dat de correctie een volkomen verwaarloosbare invloed had. In praktische gevallen waren de optredende grootheden van de volgende orden van grootte

$\varrho \cong 0.1$  à  $1$  watt  $\text{cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}$ ;  $l \cong 10$  cm;  $W \cong 10^{-8}$ ;  $O = 10^{-3}$  à  $10^{-4}$   $\text{cm}^2$   
en de correctie van de grootteorde  $10/100$ .

#### 4. De Peltier- en de Thomson-warmte.

Deze geven in eerste benadering geen correctie en wel om de volgende redenen.

De *Peltier-warmte* wordt ontwikkeld op een plaats, waar zij

\*) Zie voetnoot vorige pag.

\*\*) Met de bepaling van de druk kan men gemakkelijk groote fouten maken, indien men niet eenigen tijd voor de meting van de druk de pompleiding afsluit. Deze controle werd bij elke meetserie verricht. Er behoeft geen vrees te bestaan, dat de aanwezigheid van dampen de drukk bepaling met de MacLeod onjuist maakt, immers in de meetruimte kunnen deze, gezien de lage temperatuur, evenmin eenige invloed hebben.

alleen een temperatuurverval over de overgangsweerstand kan geven. De temperatuursprong, welke om deze redenen gewoonlijk reeds verwaarloosbaar is, heeft bovendien aan de beide uiteinden tegengesteld teeken. De asymetrie der overgangsweerstanden wordt hier bovendien nog door het commuteeren geëlimineerd.

De over één helft van de draad gemiddelde invloed van de Thomson-warmte geeft eveneens een correctie, welke verwaarloosd mag worden. Evenals voor de Peltier-warmte zijn deze voor beide draadhelften ongeveer gelijk en tegengesteld. Het commuteeren verandert de invloed van dit effect niet.

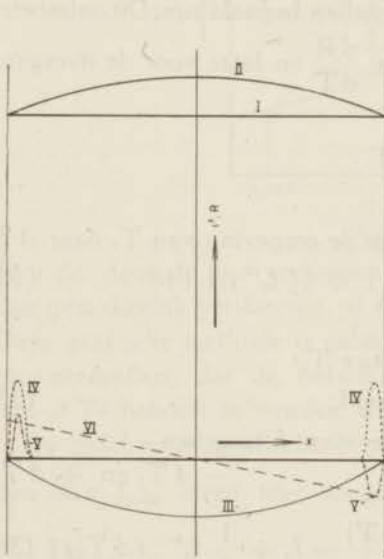


Fig. II, 10

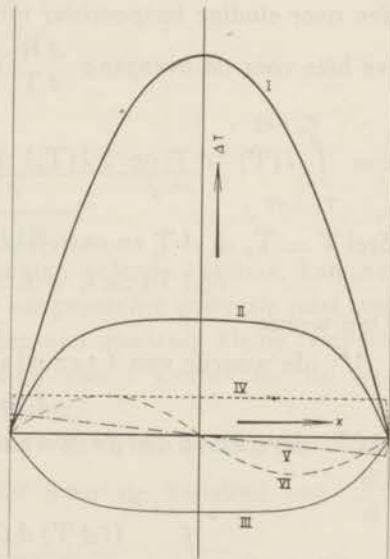


Fig. II, 11.

In figuur II, 10 is te zien hoe de per cm lengte ontwikkelde warmte voor elk der besproken effecten van de plaats op de draad afhangt. Op de relatieve grootte van de warmteontwikkeling tengevolge van de onderscheidene effecten is hierbij niet gelet. Kromme I geeft de Joule-warmteontwikkeling, indien de geheele draad op één temperatuur gehouden wordt; II geeft deze in het geval, dat men met de temperatuursverandering tengevolge van de stroom rekening houdt; III geeft de door geleiding door het gas en straling verloren energie. IV, V en VI hebben resp. betrekking

op de overgangsweerstanden, het Peltiereffect en de Thomson-warmte.

In figuur II, 11 zijn de door elk dezer warmteontwikkelingen veroorzaakte temperatuursveranderingen als functie van de plaats gegeven. De nummering der krommen komt overeen met die in fig. II, 10.

### § 9. Grafische Interpolatiemethode.

Tenslotte moge hier nog een enkel woord volgen over de grafische interpolatie van grootheden, waarvan de gemiddelde waarden over eindige temperatuur intervallen bepaald zijn. Dit ontmoeten we hier voor de overgang  $\frac{\Delta R}{\Delta T}$  op  $\frac{dR}{dT}$  en later voor de overgang

$$\text{van } \int_{T_0 - \Delta T}^{T_0 + \Delta T} \lambda(T) \cdot dT \text{ op } 2 \lambda(T_0) \Delta T.$$

Stel  $T = T_0 + \Delta T$  en ontwikkel in de omgeving van  $T_0$  naar  $\Delta T$ :

$$f(\Delta T) = f_0 + f_0' \Delta T + \frac{1}{2} f_0'' (\Delta T)^2 \quad (32)$$

Dan wordt

1°. de waarde van  $f$  ter plaatse  $T_0$ :

$$f(0) = f_0 \quad (35)$$

2°. de gemiddelde waarde van  $f$  tusschen

$$- \Delta T_1 \text{ en } + \Delta T_1:$$

$$f_{- \Delta T_1, + \Delta T_1} = \int_{+ \Delta T_1}^{- \Delta T_1} \frac{f(\Delta T) d(\Delta T)}{2 \Delta T_1} = f_0 + \frac{1}{6} f_0'' \cdot (\Delta T_1)^2 \quad (36)$$

3°. de tusschen de waarden  $f(-\Delta T_1)$  en  $f(+\Delta T_1)$

lineair geïnterpoleerde waarde:

$$f_{- \Delta T_1, + \Delta T_1}^{\text{lin}} = f_0 + \frac{1}{2} f_0'' (\Delta T_1)^2$$

Duiden we achtereenvolgens de waarden van  $f$ , zoals deze voorkomen in de linkerleden der formules (35), (36) en (37) door  $f_0$ ,  $f_{\text{gem}}$  en  $f_{\text{lin}}$  aan, dan zien wij dat

$$(f_{\text{lin}} - f_0) = 3 (f_{\text{gem}} - f_0) \quad (38)$$

Indien wij nu grafisch de verkregen, ongecorrigeerde waarden



benadering ook in het waterstofgebied steeds voldoende. De  $\Delta T$ 's waren dan van de orde van grootte van 1 °K. De noodzaak bij elk nieuw materiaal de  $\frac{dR}{dT}$ 's ervan met voldoende groote nauwkeurigheid als functie van  $T$  te bepalen, vormt één van de voornaamste moeilijkheden van de methode van JAEGER-DIESELHORST. Het hoogste en laagste meetpunt van een meetserie is bovendien iets minder nauwkeurig ten gevolge van de benodigde (kleine) extrapolatie der gevonden  $\frac{dR}{dT}$ 's.

### § 10. De tweede gebruikte methode.

De wijzen van meten, welke analoog zijn aan die, welke hier gebruikt werd, worden in de literatuur gewoonlijk aangeduid als de methode van LEES. Hierdoor zou echter eenig misverstand kunnen ontstaan. De methode van LEES<sup>22)</sup> verschilt n.l. in essentiele trekken van de hier bedoelde methode, welke reeds door de HAAS en zijn medewerkers BIERMASZ, CAPEL, GERRITSEN en DE NOBEL<sup>23)</sup> gebruikt werd en wel voornamelijk in de twee volgende opzichten:

- 1°. De metingen werden verricht bij stationnaire temperatuur en temperatuursverdeling.
- 2°. Zij werden in vacuo verricht.

Van de methode door DE HAAS en BREMMER<sup>16)</sup> gebruikt, wijkt zij af, doordat het aanbrengen van twee thermometers een principieele eliminatie van de overgangsweerstanden mogelijk maakt. Als eenig verschil met de laatste uitvoeringsvorm van DE HAAS en latere medewerkers moet de nieuwe constructievorm van de loodthermometers vermeld worden.

De constructie van het toestel was als volgt (fig. II, 13).

De te meten weerstand  $A$  had een bij benadering cilindrische vorm met een lengte, welke in de verschillende gevallen varieerde van 2 tot 8 cm en met een diameter tusschen  $\frac{1}{2}$  en 8 mm. Hij werd op de bodem  $B$  van de vacuum mantel  $C$  gesoldeerd. Deze kon dan geëvacueerd worden door de buis  $E$ , die door de kap van

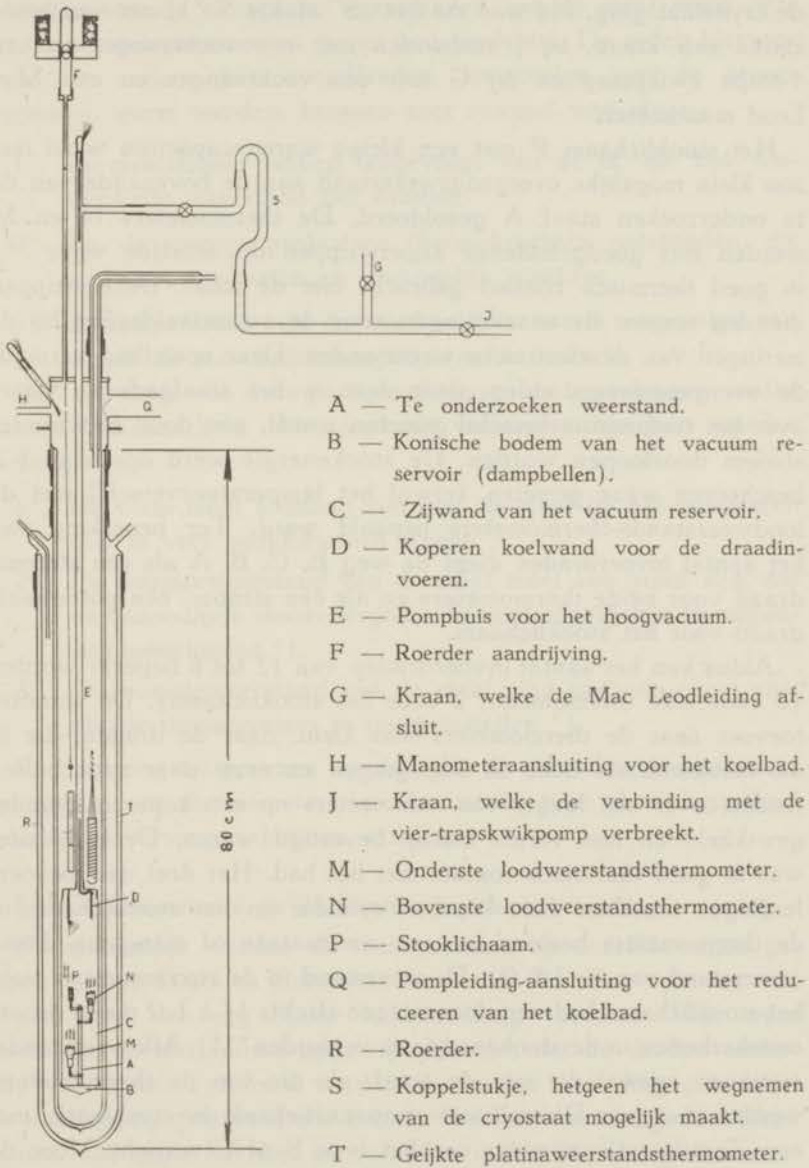


Fig. II, 13.

de cryostaat ging. Hij was via het „S” stukje S \*), met aan beide zijden een kraan, bij J verbonden met een vochtvanger en een 4-traps kwikpomp en bij G met een vochtvanger en een MacLeod manometer.

Het stooklichaam P met een kleine warmtecapaciteit werd met zoo klein mogelijke overgangsweerstand aan de bovenzijde van de te onderzoeken staaf A gesoldeerd. De thermometers N en M werden met goedgeleidende koperstrippen op dezelfde wijze \*\*) in goed thermisch contact gebracht met de staaf. Deze strippen dienden tevens als aansluitingen voor de potentiaaldraden bij de metingen van de elektrische weerstanden. Deze opstelling vermijdt de overgangsweerstanden, daar deze in het staafgedeelte waarover het temperatuurverschil gemeten wordt, niet door de warmtestroom doorlopen worden. De stookenergie werd op de in § 3 beschreven wijze gemeten, terwijl het temperatuurverschil met de loodweerstand-thermometers bepaald werd. Ter beperking van het aantal invoerdraden dient de weg E, C, B, A als één stroomdraad voor beide thermometers en als één stroom- één potentiaaldraad voor het stooklichaam.

Aldus kan het aantal invoerdraden van 12 tot 8 beperkt worden (3 voor elke thermometer, 2 voor het stooklichaam). De warmte-toevoer naar de thermometers was klein, daar de draden, die in de vacuumruimte door de kap gingen en eerst daar naar buiten traden, over een lengte van vele meters op een koperen cylinder gewikkeld en met vernis hierop bevestigd waren. Deze cylinder was in goed thermisch contact met het bad. Het deel der toevoeringen tusschen deze koperen cylinder en het stooklichaam of de thermometers bestond uit een constantaan of manganin draad (weerstand van  $\sim 3,5 \Omega$ ). De weerstand in de stroomtoevoer voor het stooklichaam bedroeg daarentegen slechts  $\frac{1}{2}$  à  $1 \Omega$  om te groote onzekerheden in de stookenergie te vermijden\*\*\*). Alle weerstandsmetingen zoowel die van de staaf, als die van de thermometers, werden met een Diesselhorst-compensatiebank in combinatie met een Zernike-galvanometer van het type B of C verricht. Voor de

\*) Zie voetnoot op blz. 59.

\*\*) Zie blz. 81, fig. II, 15:

\*\*\*) Zie blz. 51 onderaan.



metingen van de elektrische weerstanden van de staaf werd deze uit het toestel genomen en in het bad geplaatst. De reden hiervoor was, dat anders de toevoerdraden, tengevolge van de groote stroomen, warm werden, hetgeen zeer storend was, daar

- 1°. de meetstroom verliep tengevolge van de in de tijd toenemende weerstand der draden.
- 2°. op de overgangsplaatsen thermokrachten ontstonden, die nauwkeurige metingen onmogelijk maakten.
- 3°. de temperatuur van de staaf onzeker werd tengevolge van de uit de toevoerdraden toegevoerde warmte.

Aan het einde van deze paragraaf mogen de beperkingen, welke aan de bruikbaarheid dezer methode verbonden zijn kort worden samengevat.

- 1°. De vorm moet zóódanig zijn, dat de staaf bij het monteeren niet te veel gedefformeerd wordt.
- 2°. De warmte weerstand van de staaf moet zoo groot zijn, dat de benoodigde stookenergieën de verdamping niet te ongunstig beïnvloeden \*).
- 3°. De warmte weerstand van de staaf mag niet zoo groot zijn, dat de thermometers te traag instellen \*).

Er moge nog op gewezen worden, dat de gebruikte thermometers evengoed door thermometers van een ander type (b.v. 2 gasthermometers) vervangen kunnen worden.

### § 11. Constructie en calibratie der thermometers.

Oorspronkelijk werden de thermometers op dezelfde wijze gemaakt als DE HAAS en BIEMASZ dit deden <sup>24)</sup>. Een cylinder van koper werd van een dunne bakeliet laag voorzien. Hier werd looddraad in een spiraal opgewikkeld, zóó, dat de draden onderling vrij lagen. Tenslotte werden de draden onderling geïsoleerd en hun ligging gefixeerd met behulp van een vernislaag. Het bleek echter, dat zulke bakeliet en vernislagen een zeer hooge warmte weerstand kunnen hebben (b.v. van de orde  $10^6 \text{ Watt}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ } ^\circ\text{K}$ ). De eerste resultaten, waarbij opzettelijk telkens verschillende ther-

\*) Dit legt dus evenals 1° een voorwaarde voor de vormfactor vast.



mometers gebruikt werden met verschillende dikten van de bakeliet laag, gaven aanleiding tot zeer verschillende resultaten (zie fig. II, 14) \*). Hoewel het geenszins onmogelijk is op deze wijze goed bruikbare thermometers te maken, gaf ik de voorkeur aan een geheel nieuwe constructie. De in fig. II, 14 aangegeven krommen I

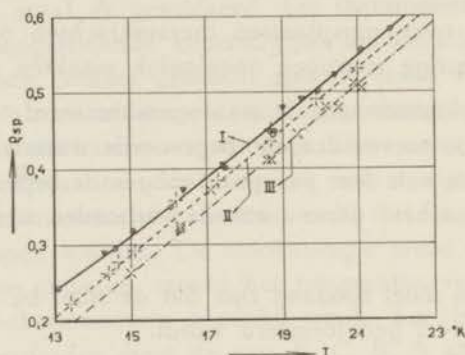


Fig. II, 14.

en II werden respectievelijk gemeten met thermometers, welke bij het kookpunt van waterstof een insteltijd van ruim  $\frac{1}{2}$  uur en bijna 1 kwartier hadden \*\*). De kromme III geeft de resultaten, zooals die met de nieuwe thermometers behaald werden. De insteltijd van de thermometers was hierbij zeer veel kleiner.

Twee andere eigenschappen van deze thermometers maakten het echter wenschelijk een andere type te probeeren. Ze reproduceeren n.l. slecht na opwarmen tot kamertemperatuur. Bovendien moeten zij gewoonlijk na verloop van tijd wegens onbruikbaarheid door nieuwe vervangen worden. Dit is waarschijnlijk een gevolg van het springen der bakelietlaag bij het herhaalde afkoelen.

\*) Duidelijke aanwijzingen voor de onbruikbaarheid van een thermometer zijn de te lange insteltijd, het „nakruipen” van de aanwijzing ervan en het optreden van groote thermokrachten. Met nakruipen wordt bedoeld, dat het tijdelijk verloop van de thermometeraanwijzingen na langen tijd sterk afwijkt van het te verwachten exponentieele uitsterven.

\*\*\*) Er is op grond van de door hen gevonden insteltijden geen reden te twijfelen aan de resultaten van de Haas en medewerkers met dit type thermometers behaald.

*Bij de nu volgende constructie werd getracht:*

- 1°. De thermometer licht en klein te houden.
- 2°. De draad tegen beschadiging te vrijwaren.
- 3°. Een constructie te kiezen, die reproduceeren over langen tijd en na herhaald afkoelen mogelijk zou maken.

Deze constructie was als volgt (fig. II, 15):

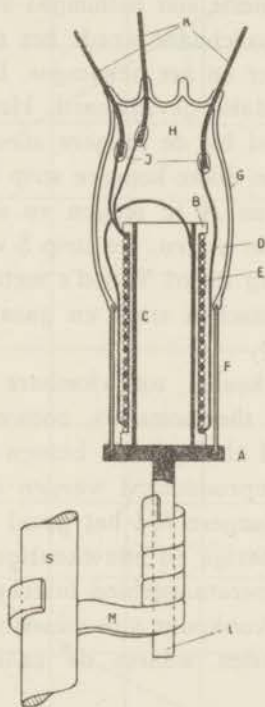


Fig. II, 15.

Op een dunne galliet cylinder werd een spiraal met dubbele spoed gelegd, de eene winding bestond uit looddraad (diameter 0,08 mm) de andere uit garen (voor isolatie). Daar het looddraad niet strak gewonden behoefde te worden, kon het optreden van spanningen in de draad bij het afkoelen voorkomen worden. Aan beide einden van de loodweerstand werd een stroom en een potentiaal draad gesoldeerd. Deze draden werden vastgebonden op het galliet. Het galliet cylindertje werd over een dunne

koperen cylinder geschoven, die in een voet met een staafje eindigde (A). Op A werd nu met tin een platina ring F gesoldeerd, die te voren aan het glaslichaam E gesmolten was. De twee potentiaal- en de ééne stroomdraad waren gedeeltelijk van platina; deze platinadraden werden door het glas gesmolten. De tweede stroomdraad was aan A verbonden. Het geheel werd hoogvacuum gepompt en daarna aan een „inlekproef” van enkele uren onderworpen. Daarna werd de glasruimte met heliumgas van bijna 1 atmosfeer gevuld. Binnen het glaslichaam wordt het temperatuur evenwicht verzorgd door het koper en het heliumgas. De draad was op deze wijze tevens voor oxydatie gevrijwaard. Het warmte contact met de te meten staaf werd bij de langere staven gemaakt door een 2 mm breede,  $\frac{1}{2}$  à 1 mm dikke koperen strip drie à viermaal om het 2 mm dikke staafje van A te leggen en slechts  $1\frac{1}{2}$  cm verder éénmaal rond de staaf te leggen. De strip S werd op beide plaatsen met een zeer dunne laag tin of Wood's metaal vastgesoldeerd. De overgangsweerstand tusschen staaf en gasatmosfeer is dan van de orde van  $5 \text{ Watt}^{-1}$ .

Bij herhaaldelijk afkoelen tot vloeibare waterstof bleken de weerstanden van deze thermometers, zoowel bij de temperaturen van vloeibare waterstof als bij  $0^\circ\text{C}$ , binnen de precisie, waarmede deze temperaturen gereproduceerd werden dezelfde te blijven \*).

Toen dit ook over langere tijd het geval bleek te zijn, was het verantwoord een uitvoerige en nauwkeurige calibratie te verrichten in het geheele temperatuurgebied tusschen het sprongpunt van lood ( $7,2^\circ\text{K}$ ) en het kookpunt van zuurstof ( $90^\circ\text{K}$ ) \*\*).

De temperatuurgebieden, waarin de *calibraties* werden uitgevoerd, waren:

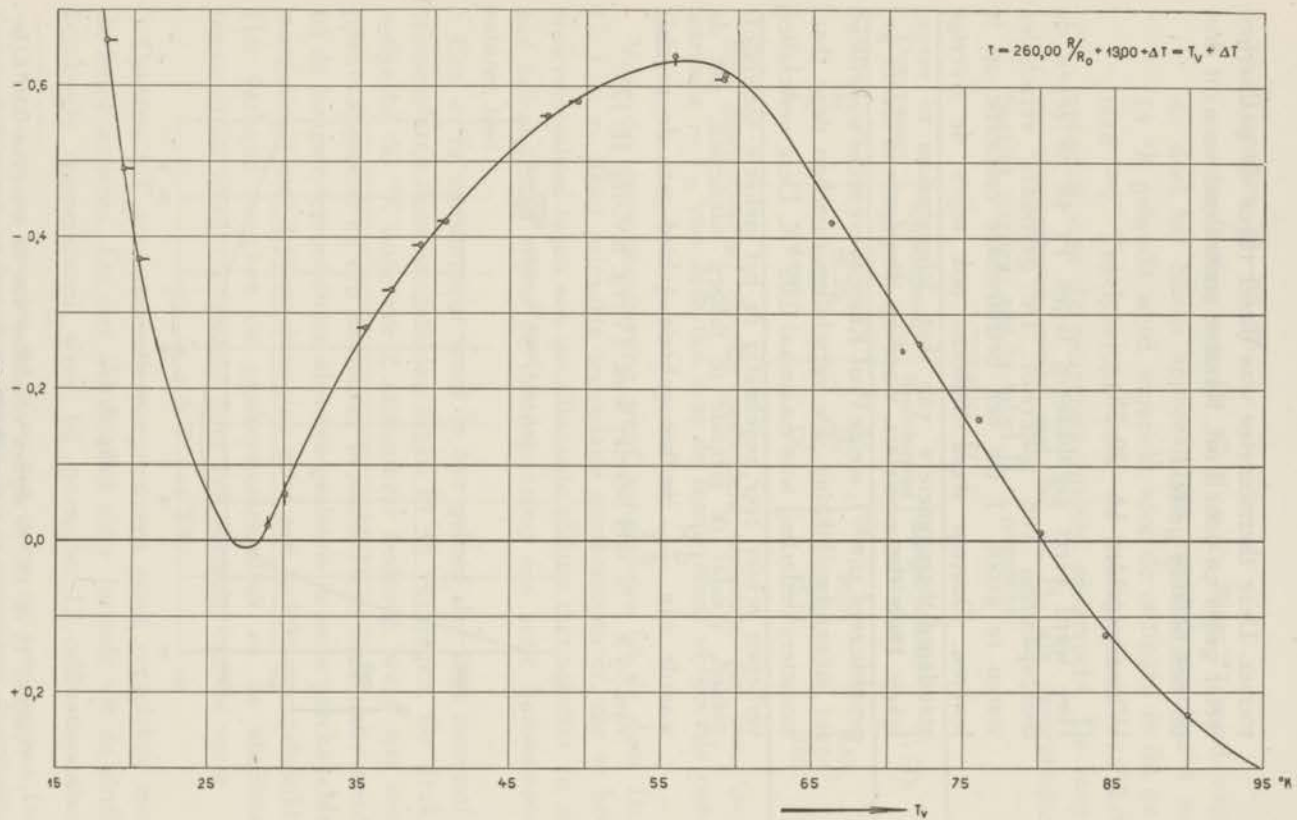
1°. Zuurstofgebied  $55\text{—}90^\circ\text{K}$ .

In dit temperatuurgebied werden calibraties verricht tegen Pt 48, een der standaardthermometers van het labora-

\*) De weerstanden waren niet thermisch voorbehandeld bij hogere temperaturen. De precisie waarmede het smeltpunt van ijs geproduceerd werd bedroeg ongeveer  $\frac{1}{20}^\circ\text{C}$ .

\*\*\*) Na verloop van ongeveer één jaar bleken de thermometers nog steeds binnen de precisie van de temperatuurmeting onderling overeen te stemmen. De weerstanden bij  $0^\circ\text{C}$  waren niet verlopen binnen de onzekerheden van de ijspuntsmetingen.

Fig. 11, 16.



torium. Deze thermometer was direct tegen de gasthermometer geijkt en door Prof. KEESOM welwillend voor dit doel ter beschikking gesteld.

2°. Waterstofgebied 14—20 °K.

Hier werd eerst gecalibreerd tegen Pt 48 en tegen de dampspanning van waterstof. De gevonden verschillen waren te groot \*) om een betrouwbare calibratie op te leveren. Daarom werd besloten ook tegen de overige standaard-thermometers van het laboratorium te vergelijken. Deze thermometers, waarvan de gegevens elders gepubliceerd zijn <sup>25)</sup>, stelde Prof. KEESOM eveneens welwillend ter mijner beschikking. De verschillen tusschen deze thermometers onderling was maximaal 0,05 °K. Deze verschillen verliepen echter zeer regelmatig in het geheele waterstofgebied, zoodat ik meende te mogen aannemen, dat de waarde van  $\frac{dR}{dT}$  in het geheele gebied met de precisie van  $\frac{1}{2}$  à 1 % wel bereikt was. (Verg. b.v. fig. II, 17).

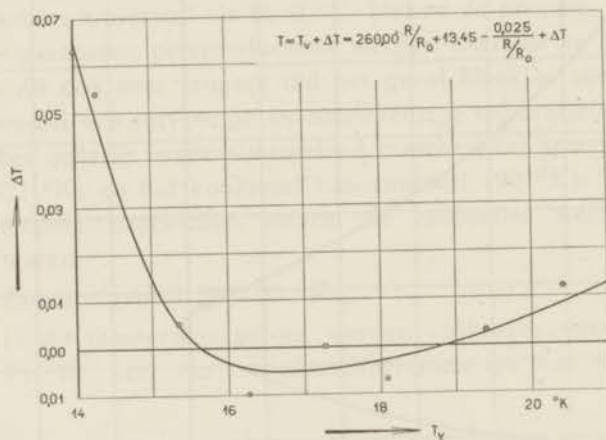


Fig. II, 17.

\*) Tusschen 15 en 16 °K werden verschillen van de orde van 0.1 °K gevonden, die waarschijnlijk aan mijn methode van dampdrukmeting te wijten waren. Geheel opgehelderd is dit echter nog niet.

3°. Tusschen 29—55 °K.

In samenwerking met Dr. G. J. v. D. BERG \*) werd voor dit doel het Simon apparaat, dat normaal tusschen 4 en 14 °K gebruikt werd, ingericht voor de metingen in dit gebied <sup>26)</sup>. Tegelijkertijd werd de bruikbaarheid van het apparaat voor dit temperatuurgebied onderzocht. De laagste temperaturen, welke met Ne en H<sub>2</sub> als desorptiegas bereikt werden, zijn in tabel II, 1 vermeld.

TABEL II, 1.

Desorptiegas	Aanvangstemp. koelmantel in °K	Koelvloeistof	Laagst bereikte temperatuur	T <sub>e</sub> /T <sub>b</sub>
Ne	46,26	N <sub>2</sub>	29,05	0,63
H <sub>2</sub>	46,71	N <sub>2</sub>	29,96	0,64
H <sub>2</sub>	54,15	O <sub>2</sub>	35,22	0,65

Eén desorptieproef duurde gemiddeld ongeveer een uur. Gedurende  $\sim 1/5$  van deze tijd was de temperatuur voldoende constant om metingen te kunnen verrichten.

Voor de temperatuurmeting werd aangesloten bij de door Dr. G. J. v. D. BERG gebruikte secundaire gasthermometer, die in het waterstofgebied tegen een gecalibreerde platina thermometer en in het heliumgebied tegen de dampspanning een serie basistemperaturen had.

Een extra aansluitpunt werd in het gebied der lage zuurstoftemperaturen door vergelijking tegen Pt 48 verkregen. De druk, welke bij 50 °K ongeveer 2 atmosfeer bedroeg, werd met een open manometer en een barometer bepaald. Deze combinatie werd bij de hoogste temperaturen als twee gesloten, in serie geschakelde manometers met drukoverbrenging door een luchtkussen gebruikt. Het verband tusschen de gasthermometerdruk en de absolute temperatuur werd voorgesteld door een formule van de vorm

$$p = a + bT + cT^2.$$

De term  $bT$  was voor alle temperaturen groot vergeleken met de beide anderen. De met behulp van deze formule uit de druk berekende temperaturen week bij geen der 12 calibratiepunten

\*) Het is mij een genoegen, dat ik mij niet gaarne zou laten ontgaan, Dr. G. J. v. d. Berg ook op deze plaats hartelijk dank te zeggen voor de zeer aangename samenwerking.

meer dan 0,02 °K af van de basispunten, hetgeen, gezien de verspreide ligging dezer punten, als bevredigend mag worden beschouwd. De calibratie vond op de gebruikelijke wijze plaats in het temperatuur-tijd minimum van de afkoelingskromme. Dit ontstond gewoonlijk ongeveer een uur na het aanzetten van de pomp, die voor de desorptie zorgde (dubbele Pfeiffer-Röntgen pomp). De meettijd bedroeg dan 5 tot 10 min. voor een maximale temperatuurvariatie van 0,02 °K. De grootste moeilijkheid bleek (geheel onverwacht) het verkrijgen van temperaturen in de buurt van 40 °K <sup>27</sup>). De resultaten van deze calibratie zijn voor Pb 1 in tabel III, 9 en fig. II, 16 weergegeven.

De bij fig. II, 17 aangegeven formule:

$$T = T_v + \Delta T = 260,00 R/R_0 + 13,00 + \frac{1}{40 R/R_0} + \Delta T,$$

maakt het mogelijk de temperatuur snel en nauwkeurig uit een bekende  $R/R_0$  terug te rekenen. Hij geldt voor alle soorten handelslood van de kwaliteit „Zur Analyse” met voldoende precisie.

4°. „Simon-gebied” 7—14 °K.

In dit temperatuurgebied was Dr. G. J. v. D. BERG zoo welwillend calibraties uit te voeren. Voor de resultaten hiervan moge verwezen worden naar zijn desbetreffende publicatie <sup>28</sup>).

Aan het einde van dit hoofdstuk wil ik gaarne het technisch personeel van het Kamerlingh Onnes Laboratorium danken voor de vele hulp, die mij verleend werd. In 't bijzonder ben ik veel dank verschuldigd aan Mr. A. R. B. GERRITSE en Mr. J. v. WEESEL, wier hulp geenszins tot die bij de constructie van de apparaten beperkt bleef. Ook Mr. D. DE JONG, die steeds het cryogene gedeelte verzorgde, wil ik apart danken.

Den heer D. R. v. D. BOS, werkzaam aan het Laboratorium voor Technische Physica, ben ik zeer dankbaar voor de groote bereidwilligheid betoond bij en de zorg besteed aan de vervaardiging van de teekeningen voor deze dissertatie.



## LITERATUUR.

1. Zie voor een *overzicht*:  
EUCKEN, Handb. d. Exp. Phys. VIII, 1. Zie voor latere onderzoekingen bij:  
W. H. KEESOM en medewerkers in Physica 's-Grav.  
G. DUYCKAERTS in Physica 's-Grav.
2. Men zie b.v.:  
E. GRÜNEISEN und E. GOENS, Zs. f. Phys., **44**, 615, 1927.  
R. SCHOTT, Verh. d. D. phys. Ges., **18**, 27, 1916; een *overzicht* van de andere metingen en *literatuur* vindt men bij:  
M. JAKOB, Zs. f. Metallk. **16**. Jahrgang, 353, 1924 en **18**, 55, 1926.  
Voor latere metingen bij lage temperaturen zie men o.a.:  
W. J. DE HAAS en medewerkers in Physica 's-Grav.
3. W. H. KEESOM and J. A. KOK, Comm. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, 219c, Proc. Acad. Amst., **35**, 294, 1932.
4. W. J. DE HAAS and H. BREMMER, Comm. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, 214d, Proc. Acad. Amst., **34**, 325, 1931.
5. Verband tusschen  $\rho$  en  $C_v$ :  
E. GRÜNEISEN, Zs. f. Phys., **44**, 630, 1927. Verband tusschen  $R$ ,  $C_v$  en  $\Theta$ :  
H. A. KAMERLINGH ONNES, Comm. Phys. Lab., Leiden, 11b, 1911;  
W. NERNST, Berl. Ber. 1911, 306;  
F. LINDEMANN, Berl. Ber. 1911, 316;  
W. WIEN, Berl. Ber. 1913, 184 en *vooral*:  
E. GRÜNEISEN, Verh. d. D. Phys. Ges., **15**, 186, 1913;  
W. J. DE HAAS et J. VOOGD, Comm. Kamerlingh Onnes, Lab. Leiden, Suppl. 73b, Rapport No. 10, Congrès Int. d'Electr., Paris, 1932.
6. R. PEIERLS, Ann. d. Phys., **4**, 121, 1930; **5**, 244, 1930;  
L. NORDHEIM, Ann. d. Phys., **9**, 607 en 641, 1931. Voor een *overzicht* zie men b.v.:  
H. BETHE, Handb. d. Phys. XXIV, 2 blz. 552.
7. W. J. DE HAAS and W. H. CAPEL, Physica 's-Grav., **1**, 725, 1933; Comm. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, 231d.
8. Een *overzicht* over de verschijnselen vindt men in de dissertatie van Mej. A. P. KEESOM, Leiden, 1938. De naam is afkomstig van de  $C_s - T$  -kromme, zie: W. H. KEESOM und K. CLUSIUS, Comm. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, 219c; Proc. Acad. Amst., **35**, 307, 1932.
9. Een *overzicht* over deze verschijnselen (met literatuurverwijzingen) vindt men bij J. F. ALLEN and H. JONES, Nature, **143**, 227, 1939.
10. B. V. ROLLIN and F. SIMON, Physica 's-Grav., **6**, 219, 1939.
11. Door EUCKEN werd deze methode gebezigd, zie ook R. SCHOTT bij 2).
12. W. NERNST, Ann. d. Phys., **36**, 395, 1911 (zie speciaal blz. 403 en 404).
13. W. J. DE HAAS and TH. BIERMASZ, Physica 's-Grav., **4**, 752, 1937; **5**, 47, 1938; **5**, 320, 1938 enz., Comm. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, 249a, 251a, 251b, enz.
14. W. H. KEESOM and J. N. V. D. ENDE, Comm. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, 203c, Proc. Acad. Amst., **32**, 1171, 1929. Men zie ook de dissertatie van P. H. V. LAER, Leiden, 1938, hoofdstuk X.
15. F. KOHLRAUSCH, Zs. f. Instrk., **18**, 139, 1898; Sitz. Ber. Berl. Acad., **38**, 711, 1899; Ann. d. Phys., **1**, 132, 1900;

- W. JAEGER und H. DIESELHORST, *Wiss. Abh. d. P.T.R.*, **3**, 269, 1900; volgens een dergelijke methode werkten o.a.:
- M F. ANGELL, *Phys. Rev.*, **33**, 421, 1911;
- W. MEISSNER, *Ann. d. Phys.* (4), **47**, 1001, 1915.
16. W. J. DE HAAS, S. AOYAMA and H. BREMMER, *Comm. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden*, 241a, *Proc. Acad. Amst.*, **34**, 75, 1931.
  17. K. MENDELSSOHN and R. B. PONTIUS, *Phil. Mag.* (7), **24**, 777, 1937.
  18. Men zie bij:
    - W. J. DE HAAS en E. C. WIERSMA in *Physica 's-Grav.*;
    - W. F. GIAUQUE and D. P. MAC DOUGUEL, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1175, 1935; *Phys. Rev.* (2), **47**, 885, 1935;
    - N. KÜRTI, B. V. ROLLIN et F. SIMON, *C. R.*, 202, 1576, 1936;
    - W. J. DE HAAS, H. B. G. CASIMIR en medewerkers in *Physica 's-Grav.*
  19. C. J. GORTER, *Physica 's-Grav.*, **3**, 503-995-1006-1009, 1936; zie verder bij:
    - C. J. GORTER, W. J. DE HAAS, H. B. G. CASIMIR, R. DE L. KRÖNIG en F. K. DU PRÉ in *Physica 's-Grav.*
  20. W. MEISSNER, *Ann. d. Phys.*, **47**, 1001, 1915; *Zs. f. Phys.*, **2**, 373, 1920.
  21. F. KOHLRAUSCH, *Zs. f. Instrk.*, **18**, 139, 1898; *Ann. d. Phys.*, **1**, 132, 1900.
  22. CH. LEES, *Phil. Trans. Roy. Soc., London (A)*, **208**, 381, 1908.
  23. Men zie hun publicaties in *Physica 's-Grav.*
  24. W. J. DE HAAS and TH. BIERMASZ, *Physica 's-Grav.*, **2**, 673, 1935. *Comm. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden*, 236e.
  25. W. H. KEESOM and A. BIJL, *Physica 's-Grav.*, **3**, 418, 1936. *Comm. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden*, 242b.
  26. F. SIMON, *Phys. Zs.*, **27**, 790, 1926; *Zs. f. Kälteind.*, **34**, 217, 1927; *Zs. f. Phys.*, **87**, 815, 1934; men zie verder de dissertaties van:
    - J. DE BOER, Leiden, 1935 en van G. J. V. D. BERG, Leiden, 1938.
  27. Men zie:
    - G. J. V. D. BERG, *Dissertatie*, Leiden, 1938 hoofdstuk II.
  28. Men zie:
    - G. J. V. D. BERG, *Dissertatie*, Leiden, 1938 en hoofdstuk III, § 2 van dit proefschrift.

## HOOFDSTUK III.

### EXPERIMENTEELE RESULTATEN.

#### § 1. Inleiding.

De metingen, welke in dit hoofdstuk ter sprake zullen komen, kunnen verdeeld worden in twee groepen:

- 1<sup>o</sup>. die, welke verricht werden met het doel de methoden van meten van de warmte weerstand op hun betrouwbaarheid te beproeven.
- 2<sup>o</sup>. die, welke ten doel hadden theoretische resultaten aan de werkelijkheid te toetsen.

Tot de *eerste* groep moeten o.a. gerekend worden de metingen aan:

a. **Lood** (§ 2). Deze stof werd voor dit onderzoek gekozen in verband met zijn goede reproduceerbaarheid, wat de elektrische weerstand betreft. Er werden metingen aan verricht volgens de beide in hoofdstuk II beschreven methoden. Uit de resultaten in § 2 van dit hoofdstuk vermeld kan eenige indruk verkregen worden over de nauwkeurigheid en betrouwbaarheid der reeds bestaande resultaten.

b. **Tin** werd grootendeels om dezelfde reden onderzocht (zie hoofdstuk III, § 3). Tevens werden beide stoffen in het programma opgenomen in verband met plannen voor metingen aan supergeleiders. Tin is de meest onderzochte supergeleider. Het lag daarom voor de hand de warmtegeleidingsmetingen van supergeleiders aan tinéénkristallen te verrichten.

Van deze plannen is de meting van de warmte weerstand van een **Tinéénkristal** (§ 4) bij de temperaturen van vloeibare waterstof het directe gevolg geweest.

Bij de onderzoekingen, welke tot de *tweede* groep behooren, werden bij voorkeur metalen gekozen, welke in het *kubische stelsel*

kristalliseeren, daar voor deze metalen de theorie het verst ontwikkeld is \*).

De elektrische en warmtegeleidingsmetingen gebeurden steeds aan dezelfde weerstanden. Er werd beoogd aan de hand der resultaten na te gaan \*\*):

- a. hoe goed de geldigheid van de regel van MATTHIESSEN voor de elektrische weerstand is en of de soort verontreiniging hierop invloed heeft (chemisch-fysisch).
- b. welke gevolgen de eventueele niet geldigheid van deze regel voor de „ideale weerstand” heeft.
- c. of de elektrische weerstand bij voldoende lage temperaturen binnen de op grond der theoretische benaderingen te verwachten nauwkeurigheid evenredig is met  $T^5$ .
- d. of het door BLOCH berekende verband tusschen de weerstand bij hooge resp. lage temperaturen bestaat \*\*\*).
- e. hoe goed de invloed der verontreinigingen door de „Isotherme Geraden” van GRÜNEISEN beschreven wordt en of dit kan met de theoretische WIEDEMANN-FRANZ-constante, zooals dit volgens NORDHEIM dient te zijn  $(L = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2})$ .
- f. welke gevolgen, dit eventueel heeft voor de „ideale warmte-weerstand”.
- g. of de ideale warmte-weerstand binnen de te verwachten grenzen evenredig is met  $T^2$ .
- h. of aan de relatie van BREMMER (zie hoofdstuk I § 10) voldaan wordt.
- i. of er een correlatie bestaat tusschen de afwijkingen van de regels van MATTHIESSEN en die van GRÜNEISEN-NORDHEIM. Teneinde de metalen welke onderzocht werden systematisch te

\*) Zonder dat men de bewering, dat voor zulke metalen het polykristallijn zijn geen invloed op de resultaten zou hebben, behoeft te onderschrijven, mag men het toch waarschijnlijk achten, dat de invloed bij hen in het algemeen kleiner is dan bij de in de andere stelsels kristalliseerende metalen. Alle metalen, welke hier ter sprake zullen komen, hebben de kubisch vlakgecentreerde structuur. Bij deze structuur is het verschil tusschen bol en polyeder zoo klein mogelijk.

\*\*\*) Voor een overzicht van de theoretische grondslagen zie men hoofdstuk I.

\*\*\*) Dit verband bestaat bij Peierls niet. Het vormt het voornaamste punt van verschil tusschen de resultaten van de theorieën van Bloch en Peierls (zie ook hoofdstuk I, §§ 8 en 9).

rangschikken, zal een verdeling der metalen in groepen, zoals dit o.a. MOTT doet, gebruikt worden:

- 1°. de alkalimetalen (K).
- 2°. de éénwaardige edele metalen (Ag).
- 3°. de overgangsmetalen (VIIIste rij in periodiek systeem o.a. Pt en Ni).
- 4°. de overige meerwaardige metalen.

Aan metalen van de eerste groep werden geen onderzoekingen verricht \*). Tot de tweede groep moeten de in §§ 5 en 6 van dit hoofdstuk te bespreken metingen resp. aan zilver en goud ge rekend worden.

Van de overgangsmetalen werd uitsluitend platina onderzocht (§ 7): één zeer zuivere platina draad werd ook bij de temperaturen van vloeibaar helium onderzocht \*\*).

De hierboven reeds vermelde metingen aan lood en eventueel, die aan tin zijn tot de vierde groep te rekenen.

De aan vaste oplossingen van tin in lood verrichte waarnemingen zijn in § 8 vermeld.

## § 2. Lood.

*Kubisch vlak gecentreerd. Waardigheid 2.*

$$R_{0\text{ sp}} = 19,42 \Omega \text{ cm}; \Theta_{\text{th}} = 0,88 \cdot 10^2 \text{ }^\circ\text{K}; \alpha = 0,45;$$

$$\rho_{0\text{ sp}} = 2,9 \text{ Watt}^{-1} \text{ cm } ^\circ\text{K}.$$

*Materiaal enz.*

Van dit materiaal werden drie draden volgens de methode van JAEGER en DIESSELHORST (zie hoofdstuk II, §§ 5 t/m 8) onderzocht. Zij werden Pb 1, Pb 2 en Pb 3 genoemd. De draden werden gemaakt uit lood afkomstig van Kahlbaum (qualiteit „zur Analyse“). Dit materiaal werd door warm spuiten in draadvorm gebracht. Hierna werd het niet meer aan een thermische behandeling onderworpen. Van een staaf lood geleverd door HILGER (Lab. No. 8334), welke in den vervolge met Pb S aangeduid zal worden werd de warmte weerstand volgens de tweede beschreven methode be-

\*) In 't algemeen zijn de eigenschappen van de zuivere alkalimetalen bij lage temperaturen helaas nog onvoldoende onderzocht. Dit vormt gezien het theoretisch belang een ernstige leemte. Hier ligt nog een zeer belangwekkend terrein voor onderzoek open.

\*\*) De andere overgangsmetalen waren niet in voldoende zuivere toestand beschikbaar.

paald. Hij was geheel onbewerkt en werd gebruikt in de vorm waarin zij door de firma HILGER geleverd was. De gegevens over deze weerstanden zijn samengevat in tabel III, 1. Hierin zijn tevens de analoge gegevens van de twee loodweerstandsthermometers, (Pb T1 en Pb T2), opgenomen.

TABEL III, 1.

Naam	Meetmeth. warmte-weerstand	Diameter in cm.	Lengte in cm.	$R_0$ °C	„z” · 10 <sup>4</sup>	Bewerking	Uitgangsmateriaal
Pb 1	J.D.	0,025	20	0,2123	6.	{ warm gespoten	Kahlbaum
Pb 2	J.D.	0,025	12	0,1218	8.	{ warm gespoten	”
Pb 3	J.D.	0,015	20	0,5308	5,5	{ warm gespoten	”
Pb S	2° meth.	0,69	8	4,133. 10 <sup>-4</sup>	4,5	onbewerkt	Hilger
Pb T1	—	0,008	—	35,212	5,0	{ warm gespoten	Kahlbaum
Pb T2	—	0,008	—	45,375	5,3	{ warm gespoten	”

De vormfactor van de loodstaaf, Pb S, werd gevonden door de afmetingen met behulp van een comparator te bepalen. Dit gaf de waarde 0,04699 cm<sup>2</sup>/cm, zoodat de specifieke weerstand 19,42 · 10<sup>-6</sup> Ω cm bedroeg. Deze waarde werd voor de berekening van de overige vormfactoren gebruikt. Daar lood reeds bij 7,2 °K supergeleidend wordt, zijn de z-waarden, tengevolge van de benodigde extrapolatie, slechts op een additieve constante van de orde van enkele malen 10<sup>-4</sup> na bepaald. De geschatte waarden van de restweerstand z, in tabel III, 1 door „z” aangeduid, hebben slechts een differentieele beteekenis met betrekking tot de zuiverheid.

Alle weerstanden waren polykristallijn. Het betrekkelijk groot aantal weerstanden, dat van lood onderzocht werd, staat in verband met het onderzoek naar de betrouwbaarheid der gebezigde methoden van meten.

*Resultaten aan Pb 1, Pb 2, Pb 3 en Pb S verkregen.*

De tabellen III, 2, III, 3, III, 4 en III, 5 bevatten de meetresul-

taten welke resp. aan Pb 1, Pb 2, Pb 3 en Pb S met waterstof als koelbad verkregen werden. De electriche weerstanden van Pb S zijn apart gemeten om de redenen vermeld in hoofdstuk II, § 10. Zij zijn samengevat in tabel III, 6. De specifieke warmte weerstand wordt in deze tabellen aangegeven met  $\rho_{sp}$ , het WIEDEMANN-FRANZ getal met L en het specifieke warmtegeleidingsvermogen met  $\lambda_{sp}$ . Ter vergelijking met diverse getallen uit de literatuur, is deze laatste grootte uitgedrukt in  $\text{cal sec}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{°K}^{-1}$ , hetgeen een in de literatuur veel voorkomende eenheid is. In tabel III, 5 worden ook de temperatuursverschillen, welke bij de metingen gebruikt werden ( $\Delta T$ ) opgegeven. De variatie van de grootte van het temperatuursverschil, waarmede gemeten werd, vormde een der controleproeven op de methode van meten.

Uit de tabel is te zien dat de resultaten onafhankelijk zijn van de grootte van  $\Delta T$ . Slechts bij enkele metingen behoeften kleine correcties wegens de „eindigheid” van  $\Delta T$  aangebracht

Pb 1.

TABEL III, 2.

T in °K	$\rho_{sp}$ in $\text{Watt}^{-1} \text{cm} \text{°K}$	$R/R_0 \cdot 10^4$	$R_{sp} \cdot 10^8$ in $\Omega \text{ cm}$	$\lambda_{sp}$ in cal $\text{cm}^{-1} \text{°K}^{-1} \text{sec}^{-1}$	L · 10 <sup>8</sup> in pract. electr. eenh.
20,40	1,68	301,5	58,5	0,142	1,67
19,35	1,63	263,9	51,3	0,147	1,60
18,21	1,53	227,2	44,1	0,156	1,57
17,29	1,48	198,8	38,6	0,161	1,48
16,00	1,38	162,0	31,4	0,173	1,39 <sup>5</sup>
15,03	1,31	135,6	26,3	0,182	1,31
14,10	1,19	111,8	21,7	0,201	1,27

Pb 2.

TABEL III, 3.

T in °K	$\rho_{sp}$ in $\text{Watt}^{-1} \text{cm} \text{°K}$	$R/R_0 \cdot 10^4$	$R_{sp} \cdot 10^3$ in $\Omega \text{ cm}$	$\lambda_{sp}$ in cal $\text{cm}^{-1} \text{°K}^{-1} \text{sec}^{-1}$	L · 10 <sup>8</sup> in pract. electr. eenh.
20,40	1,69	303,2	58,8	0,141	1,70
19,35	—	266,7	51,9	—	—
18,21	1,53	229,8	44,6	0,156	1,60
17,29	1,50	201,3	40,0	0,160	1,51
16,00	1,43	164,4	31,9	0,168	1,37
15,03	1,35	138,5	26,9	0,176	1,31
14,10	1,20	114,6	22,2	0,198	1,31

Pb 3.

TABEL III, 4.

T in °K	$\varrho_{sp}$ in Watt <sup>-1</sup> cm.°K.	R/R <sub>0</sub> · 10 <sup>4</sup>	R <sub>sp</sub> · 10 <sup>8</sup> in Ω cm.	$\lambda_{sp}$ in cal sec. <sup>-1</sup> cm. <sup>-1</sup> °K <sup>-1</sup>	L · 10 <sup>8</sup> in pract. electr. eenh.
20,49	1,69 <sup>5</sup>	298,7	58,0	0,143	1,67
19,94	1,64	280,9	54,5	0,146	1,66
19,42	1,60 <sup>3</sup>	261,6	50,8	0,149	1,63
18,87	1,59	243,5	47,3	0,150	1,58
18,34	1,53 <sup>3</sup>	226,9	44,1	0,156	1,57
17,60	1,50	203,0	39,4	0,159	1,50
16,81	1,46	179,4	34,8	0,163	1,42
14,28	1,14	108,2	21,0	0,209	1,32

Pb S

TABEL III, 5.

T in °K	$\varrho_{sp}$ in Watt <sup>-1</sup> cm.°K	$\varrho_{id}$ )	$\lambda_{sp}$ in cal cm. <sup>-1</sup> °K <sup>-1</sup> sec. <sup>-1</sup>	$\Delta T$ in °K	$\frac{\varrho_{id}}{T^2}$
34,85	2,31	2,30	0,103 <sup>5</sup>	17,2	—
30,65	2,19	2,18	0,109 <sup>5</sup>	12,1	—
27,35	2,12	2,11	0,113	8,8	—
25,05	2,07	2,05	0,116	5,3	3,3
22,40	1,93	1,91	0,124	4,8	3,8
21,65	1,89	1,87	0,126 <sup>5</sup>	1,3	4,0
21,00	1,81	1,79	0,132	0,6	4,2
19,75	1,71	1,69	0,139 <sup>5</sup>	1,3	4,4
18,99	1,66	1,64	0,145	0,5	4,5
18,50	1,60	1,58	0,150	2,8	4,6
18,47	1,60	1,58	0,150	1,2	4,6
17,84	1,54	1,52	0,156	2,8	4,7
17,73	1,53	1,51	0,157	0,5	4,7
17,40	1,47	1,45	0,163	1,6	4,7
17,05	1,48	1,46	0,162	1,1	4,9
16,46	1,41	1,39	0,170	0,4	5,1
15,94	1,38	1,36	0,173	1,7	5,3
15,67	1,39	1,37	0,176	0,5	5,5
14,66	1,22	1,18	0,196	0,5	5,5
14,38	1,22	1,18	0,196	0,4	5,7
13,87	1,16	1,14	0,208	0,2	5,8
13,7	1,20	1,17	0,200	2,9	6,2
10,2	0,66 **)	0,62	0,37	0,7	5,9 <sup>5</sup>

\*) gedefinieerd als  $\varrho - \xi / LT$ , zie hoofdstuk I § 12.

\*\*) De precisie van dit punt is, ten gevolge van de moeilijkheden van het constant houden van de temperatuur en de grootere onzekerheden in de thermometers, minder nauwkeurig. Een schatting gaf een onzekerheid van 10 %.



te worden (zie hoofdstuk II § 9). De resultaten der warmte- en electriciteitsgeleidingsmetingen bij zuurstoftemperaturen aan Pb I en die der warmtegeleidingsmetingen aan Pb S leverden de gegevens, welke resp. in de tabellen III, 7 en 8 vermeld staan.

Pb S

TABEL III, 6.

T in °K.	$R/R_0 \cdot 10^4$	$R_{sp} \cdot 10^8$ in $\Omega \cdot \text{cm}$ .
20,41	296,2	57,5
19,47	264,2	51,3
18,30	226,0	43,9
17,35	194,8	37,8
16,29	164,3	31,9
15,43	140,1	27,2
14,23	109,4	21,2

Pb I.

TABEL III, 7.

T in °K	$q_{sp}$ Watt <sup>-1</sup> cm °K	$R/R_0 \cdot 10^4$	$R_{sp} \cdot 10^8$	$\lambda_{sp}$ in cal sec <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> °K <sup>-1</sup>	L · 10 <sup>8</sup> in pract. electr. eenh
90,33	2,49	2965	564,2	0,0959	2,51
82,06	2,51	2651	504,5	0,0952	2,45
73,16	2,51	2319	441,3	0,0952	2,40
67,09	2,51	2092	398,1	0,0952	2,36
55,33	2,51	1651	314,2	0,0952	2,26

Pb S

TABEL III, 8.

T in °K	$q_{sp}$ in Watt <sup>-1</sup> · cm · °K	$\lambda_{sp}$ in cal °K <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> · sec <sup>-1</sup>
117,4	2,45	0,097
107,9	2,41	0,099
93,0	2,44	0,098
60,5	2,37	0,101

*Resultaten, aan Pb T1 verkregen.*

De electricische weerstand van Pb T1 werd in het geheele gebied van 7,2 tot 90 °K gemeten. In het gebied tusschen 29 en 55 °K wer-

den de reeds in hoofdstuk II § 11 vermelde metingen met het desorptie-apparaat van Simon verricht. <sup>1)</sup> Dit werd daartoe met waterstof of neon als desorptiegas en N<sub>2</sub> of O<sub>2</sub> als koelbad gebruikt. Deze metingen werden in samenwerking met Dr. G. J. v. D. BERG verricht. \*) De metingen tusschen 7,2 en 14 °K werden door hem met het Simonapparaat (H<sub>2</sub> als koelbad, He als desorptiegas) verricht. Daar de R/R<sub>0</sub> waarden bij hogere temperaturen bekend zijn, en de elektrische weerstanden van lood goed reproduceeren, kan dit materiaal thans in het geheele gebied van waterstoftemperaturen tot kamertemperatuur als thermometer materiaal worden gebruikt. Dit is van belang, daar slechts één calibratiepunt (b.v. het ijspunt of het tripelpunt van water) noodig is, indien het uitgangsmateriaal voldoende zuiver is \*\*).

In tabel III, 9 volgen de elektrische weerstanden van Pb T<sub>1</sub> in

Pb T<sub>1</sub>. TABEL III, 9. \*\*\*)

Zuurstof ⊙		„Simon“ appa- raat. Combin. (H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> ) -⊙		„Simon“ appa- raat. Combin. (H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> ) ⊙		Waterstof ⊙-		„Simon“ appa- raat. Combin. (He-H <sub>2</sub> )	
T	$\frac{R}{R_0} \cdot 10^4$	T	$\frac{R}{R_0} \cdot 10^4$	T	$\frac{R}{R_0} \cdot 10^4$	T	$\frac{R}{R_0} \cdot 10^4$	T	$\frac{R}{R_0} \cdot 10^4$
90,11	2957,0	58,26	1764,1	55,13	1648,8	20,47	301,32	13,03	86,88
84,63	2750,0	48,82	1400,1	46,71	1323,5	20,42	299,97	11,47	56,25
80,14	2582,6	46,94	1326,8	29,96	653,0	19,42	265,70	9,23	26,14
75,66	2416,3	40,40	1070,0			18,48	234,26	9,17	25,55
71,74	2269,3	38,68	1002,7			18,23	226,43	8,38	18,65
70,49	2222,7	36,75	926,1			17,45	201,89	7,63	13,63
66,67	2080,4	35,22	865,3			17,29	196,67	7,57	13,27
58,33	1767,2					16,34	169,02	7,44	12,59
						16,24	165,59	7,37	12,23
						15,36	141,45	7,31	11,92
						14,24	113,66	7,27	11,73
						14,03	108,49	<7,24	0,00

\*) Op deze plaats moge ik hem bedanken voor de aangename samenwerking. Zij heeft bij mij een waardevolle herinnering nagelaten.

\*\*) De nauwkeurigheid zal dan enkele honderden graden bedragen. Indien men de thermometer ook in het waterstofgebied wenscht te gebruiken, is een calibratie bij het kookpunt of het tripelpunt van waterstof, teneinde de nauwkeurigheid te verhoogen, aan te bevelen. Met de thans verkrijgbare materialen zijn de eischen, die aan de zuiverheid gesteld worden, niet hoog te noemen.

\*\*\*) De teekens ⊙, -⊙, ⊙, ⊙- en ⊙ hebben betrekking op de wijze, waarop de in de kolommen vermelde meetpunten in fig. II, 16 zijn aangegeven.

het geheele gebied. Er moge nog vermeld worden, dat de T-waarden tusschen 15 en 20 °K zeer goed weergegeven worden door

$$T = 260,0 R/R_0 + 13,45 - \frac{1}{40,0 R/R_0} + \Delta T$$

$\Delta T$  blijft dan kleiner dan 0,01 °K. Grafisch zijn enkele resultaten weergegeven in fig. II, 16.

*Resultaten van andere auteurs betreffende lood.*

Hier zullen uitsluitend de resultaten van anderen over het warmtegeleidingsvermogen vermeld worden. De resultaten van de metingen van DE HAAS en BREMMER <sup>2)</sup> vindt men voor zoover de temperaturen boven het sprongpunt gelegen waren, in tabel III, 10, die van SCHOTT <sup>3)</sup> in tabel III, 11, die van LEES <sup>4)</sup> en MEISSNER <sup>5)</sup> tezamen in tabel III, 12. Voor temperaturen lager dan 7,2 °K, het sprongpunt van lood, bestaan verder waarnemingen van MENDELSSOHN en PONTIUS <sup>\*) 6)</sup>.

TABEL III, 10.

W. J. DE HAAS en H. BREMMER. <sup>2)</sup>.

T in °K.	$\varrho_{sp}$ in Watt. <sup>-1</sup> cm. °K.	$\lambda_{sp}$ in cal. cm. <sup>-1</sup> °K <sup>-1</sup> sec. <sup>-1</sup>	L 10 <sup>8</sup> in pract. electr. eenh.
77	2,52	0,095	2,42
43	2,35	0,102	—
34	2,26	0,106	—
25	2,00	0,119	—
21,0	1,91	0,125	1,60
19,1	1,77	0,135	1,49
17,3	1,61	0,148	1,40
14,6	1,35	0,176	1,24
13,0	1,15	0,208	1,17
11,1	0,95	0,252	1,02
8,77	0,59	0,40	—
7,90	0,43	0,56	—

\*) Ten onrechte meenen deze auteurs, dat de bepaling van de absolute waarde van de warmteweerstand overbodig was, daar de Haas en Bremmer dit reeds gedaan hadden.

TABEL III, 11.

R. SCHOTT, 3).

T in °K	$q_{sp}$ in Watt. <sup>-1</sup> cm.°K	$\lambda_{sp}$ in cal sec. <sup>-1</sup> cm. <sup>-1</sup> °K <sup>-1</sup>
86	2,47	0,097
25,9	2,04	0,117
22,4	1,84	0,130
20,6	1,73	0,138

TABEL III, 12.

CH. LEES 4) — W. MEISSNER 5).

T in °K	$q_{sp}$ in Watt. <sup>-1</sup> cm. °K.	$\lambda_{sp}$ in cal. cm. <sup>-1</sup> °K. <sup>-1</sup> sec. <sup>-1</sup>	auteur
103	2,57	0,093	Lees
91,7	2,65	0,090	Meissner
21,8	2,09	0,114	..

*Discussie van de experimenteele gegevens over het warmtegeleidingsvermogen (zie fig. III, 1 en 2).*

De resultaten van de warmtegeleidingsmetingen zijn voor het temperatuurgebied tusschen 0 en 120 °K en dat tusschen 10 en 28 °K respectievelijk weergegeven in de figuren III, 1 en III, 2. Hierin zijn tevens de waarnemingsresultaten van anderen op de bij de figuren aangeduide wijze weergegeven. Indien we de resultaten der diverse waarnemers nagaan, valt het volgende op te merken:

De resultaten van BIDWELL en LEWIS 7) zijn niet opgenomen, daar zij te onnauwkeurig zijn.

Op de metingen van LEES 4) zijn voornamelijk op twee punten aanmerkingen te maken:

1. De afwezigheid van vacuum brengt een vrij groote onzekerheid bij de slecht geleidende metalen teweeg.

2. De tijd, gedurende welke gewacht werd, voordat een dynamisch stationnaire temperatuursverdeling voldoende nauwkeurig bereikt geacht werd, is nauwelijks lang genoeg geweest.

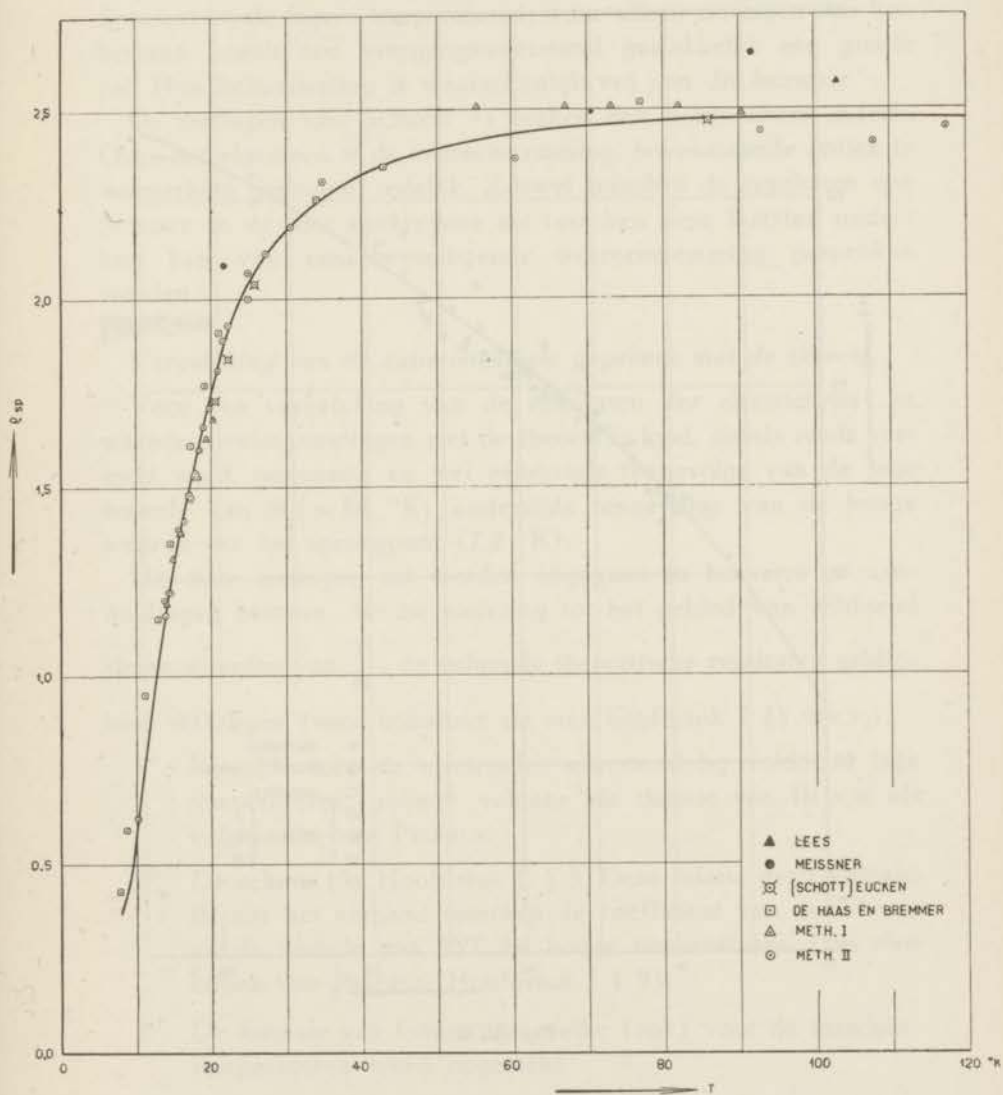


Fig. III, 1.

De resultaten van MEISSNER <sup>5)</sup> zijn onderworpen aan de critiek, dat de temperatuursverschillen, die hij bij zijn metingen volgens de methode van JAEGER en DIESSELHORST toeliet, zoo groot zijn <sup>\*</sup>).

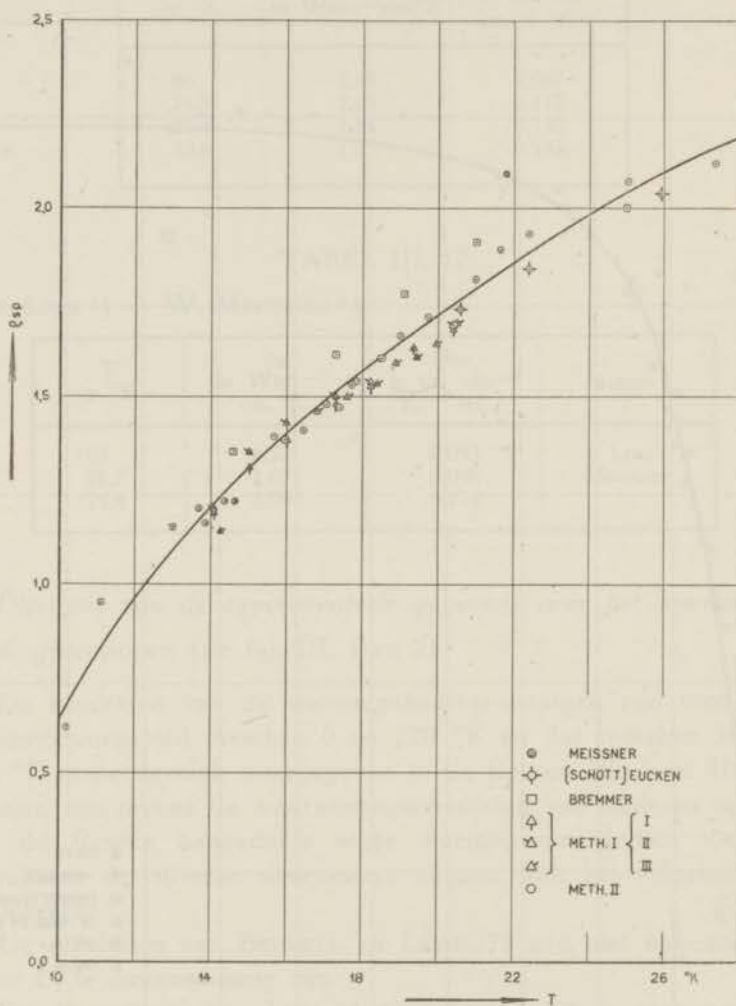


Fig. III. 2.

<sup>\*</sup>) Indien men deze tenminste uit de gepubliceerde gegevens terug mag rekenen onder de onderstelling  $T = 20,4$  °K. (normale kookpunt van waterstof).

dat het twijfelachtig is of zijn benaderingsrekening nog tot een voldoende nauwkeurig eindresultaat leidt.

Bij de metingen van DE HAAS en BREMMER <sup>2)</sup> valt de juistheid van de eliminatiemethode van de overgangsweerstanden in twijfel te trekken. Hierop maakten zij zelf reeds opmerkzaam. Speciaal bij de lagere temperaturen, waar alleen metingen van hen bestaan, speelt een overgangsweerstand gemakkelijk een groote rol. Hun heliummeting is waarschijnlijk vrij van dit bezwaar.

De metingen van SCHOTT <sup>3)</sup> maken een betrouwbare indruk. Over het algemeen is de overeenstemming, bovenstaande critiek in aanmerking genomen, redelijk. Zoowel tusschen de resultaten van SCHOTT en de hier verkregene als tusschen deze laatsten onderling kan van een bevredigende overeenstemming gesproken worden.

#### *Vergelijking van de experimenteele gegevens met de theorie.*

Voor een vergelijking van de resultaten der electriciteits- en warmtegeleidingsmetingen met de theorie is lood, zooals reeds vermeld werd, ongunstig en wel eenerzijds tengevolge van de lage waarde van  $\Theta$  ( $\sim 88$  °K) anderzijds tengevolge van de hooge waarde van het sprongpunt ( $7,2$  °K).

Uit deze metingen zal worden nagegaan in hoeverre er aanduidingen bestaan, dat bij nadering tot het gebied van voldoende kleine waarden van  $\frac{T}{\Theta}$ , de volgende theoretische resultaten geldigheid verkrijgen (voor literatuur zie men hoofdstuk I §§ 8 e.v.).

- 1°.  $R \sim T^5$ , voor de electriche weerstand bij voldoende lage temperaturen, zoowel volgens de theorie van BLOCH als volgens die van PEIERLS.
- 2°. De relatie (3) Hoofdstuk I, § 8. Deze relatie geeft volgens BLOCH het verband tusschen de coëfficient van de  $T^5$ -wet en de waarde van  $R/T$  bij hooge temperaturen (zie voor critiek van PEIERLS: Hoofdstuk I § 9).
- 3°. De formule van GRÜNEISEN welke (ook) voor de tusschen-temperaturen werd opgesteld.
- 4°.  $\varrho \sim T^2$ , voor de warmteweerstand volgens PEIERLS.

5°. De relatie van BREMMER, welke de verhouding van de warmteweerstand bij lage en hoge temperaturen aangeeft (zie hoofdstuk I § 10).

Ad. 1°. In fig. III. 3 is  $R/R_0$  als functie van  $T^5$  uitgezet. De volgetrokken rechte lijn geeft de formule  $R/R_0 = aT^5 + z$  weer, waarbij de constanten  $z$  en  $a$  zoo gekozen zijn, dat bij de laagste

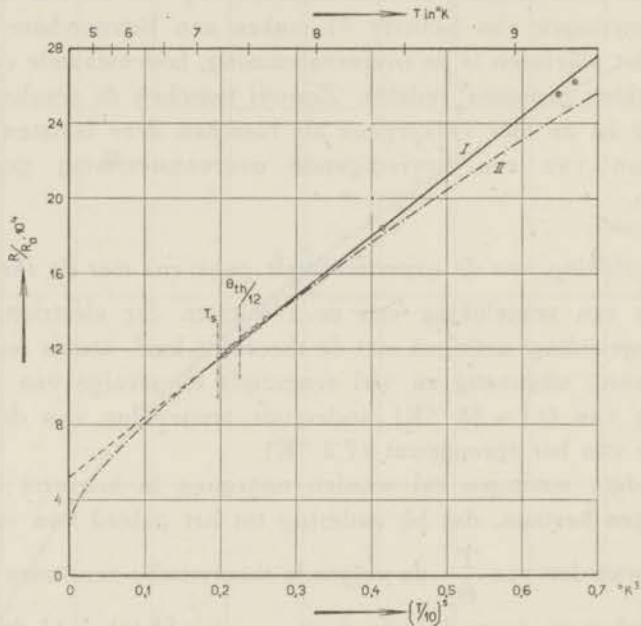


Fig. III. 3.

temperaturen een zoo goed mogelijke aansluiting verkregen wordt. Indien men de waarnemingen zou willen beschrijven door:

$$R/R_0 = a' T^4 + z'$$

zou men op analoge wijze de onderbroken kromme lijn verkrijgen. Wil men in dit laatste geval de aansluiting bij de hogere temperaturen beter maken, dan zou de helling sterker gekozen moeten worden dan is aangegeven. Dit is echter niet geoorloofd, daar dan  $z'$  nog kleiner zou worden dan de aangenomen waarde ( $3,3 \cdot 10^{-4}$ ). Deze is reeds in strijd met de ervaring, daar door DE HAAS en de



BOER een looddraad gemeten werd, die een waarde van  $z$  had, welke  $4 \cdot 10^{-4}$  kleiner was, zoodat men voor deze draad een negatieve  $z$  zou vinden. Al kan men uit deze waarnemingen niet met zekerheid tot een  $T^5$ -wet concludeeren, uit de geringe speling die de  $z$ -waarde nog kan hebben, (en wel speciaal naar lagere waarden) volgt de conclusie, dat indien men  $R/R_0$  wil voorstellen door

$$R/R_0 = z'' + a'' T^n,$$

de waarde van  $n$  zeer nabij 5 (iets kleiner dan) gelegen moet zijn. De theorieën, welke leidden tot een  $T^5$  wet, laten zich op grond van deze gegevens zeker niet weerleggen.

Ad. 2°. De relatie.

$$R_1 = 500 T_1 \cdot \left(\frac{T_1}{\theta}\right)^4 \cdot \frac{R_2}{T_2} \text{ voor } \begin{cases} T \ll \theta \\ T \gg \theta \end{cases}$$

is van direct belang in verband met de critiek van PEIERLS op de theorie van BLOCH. (Vergelijk hoofdstuk I §§ 8 en 9). Er bestaat n.l. het vermoeden, dat in het geval, dat de beschouwingen van PEIERLS essentieel zijn voor de beschrijving van de electricische weerstand, de verhouding  $R_1/R_2$  aanzienlijk kleinere waarden zal aannemen dan volgens bovenstaande formule het geval zou zijn.

Ad 3°. De formule van GRÜNEISEN moge hier kort beschouwd worden. Met de beschikbare meetresultaten wordt n.l. thans bij lood een zoodanig „continuum” van meetpunten aange troffen als voor weinig andere stoffen. Berekent men bij elke temperatuur  $T$ , een waarde van  $\theta_{el}$ , door te eischen, dat de substitutie van  $T/\theta_{el}$  in de formule van GRÜNEISEN de juiste waarde van  $R_T/R_0$  geeft, dan blijkt, dat  $\theta_{el}$  op de in fig. III, 4 aangegeven

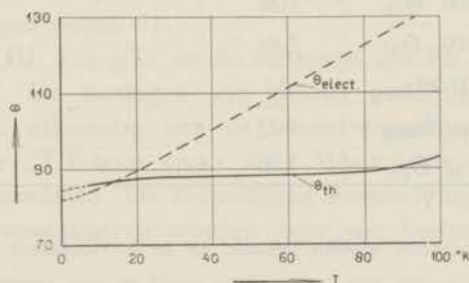


Fig. III, 4.

wijze met de temperatuur varieert (— — — — lijn). Enkele gegevens zijn in tabel III, 14 verzameld. Dat de variatie van  $\Theta_{el}$  met de temperatuur niet het gevolg is van de met de temperatuur sterk veranderende elastische eigenschappen, blijkt uit de constantheid van de thermische  $\Theta$ -waarden (volgetrokken lijn).

Formule (3a) (zie hoofdstuk I § 8) vormt, voor zoover mij bekend, de eenige toetssteen, welke met behulp van de experimenteele gegevens over de temperatuurafhankelijkheid van het electrisch geleidingsvermogen zou kunnen beslissen, of de theorie van BLOCH of die van PEIERLS beter in overeenstemming is met de ervaring. Bij het toetsen van deze relatie moet men er echter steeds op bedacht zijn, dat slechts de longitudinale trillingen (sterk) tot de verstrooiing der electronengolven bijdragen. In deze relatie moet dus de longitudinale waarde van  $\Theta$  (zie hoofdstuk I § 8) gebruikt worden. Er zal in den vervolge steeds zoo te werk worden gegaan, dat met behulp van deze relatie voor enkele temperaturen ( $T/\Theta_0 = 1/10, 1/15, 1/20$ ) voor zoover de gegevens toereikend zijn, de waarden van  $\Theta_{el}$  berekend worden. Deze zullen dan vergeleken worden met  $\Theta_{long}$  (en  $\Theta_{th}$ ) voor deze temperaturen \*). Te verwachten is dan, dat de verhouding  $\Theta_{el}/\Theta_{long}$

- indien aan de onderstellingen van BLOCH is voldaan, ongeveer gelijk 1 is.
- indien aan de critiek van PEIERLS is voldaan, vrij aanzienlijk grooter dan 1 zal zijn.

TABEL III, 13.

Aangenomen $\alpha = 0,45$ $\Theta_0 = 86$	$T = \frac{\Theta_0}{10}$	$T = \frac{\Theta_{th}}{15}$ **)	$T = \frac{\Theta_0}{20}$ **)
1/100. $\Theta_{th}$	0,86	—	—
1/100. $\Theta_{el}$	0,86	—	—
1/100. $\Theta_{long}$	2,5	—	—
$\Theta_{el}/\Theta_{long}$	0,34	—	—
$\Theta_{el}/\Theta_{th}$	1,00	—	—

\*) Deze grootheden worden bepaald op de in Hoofdstuk I § 8 aangegeven wijze.

\*\*\*) Niet opgegeven wegens suprageleiding;  $T_s = 7,2$  °K.

Uit de gegevens in tabel III, 13 mag men de conclusie trekken, dat de gegevens over lood de noodzakelijkheid van het mechanisme van PEIERLS niet eischen, immers de verhouding  $\theta_{el}/\theta_{1000}$  is „anti-PEIERLS”.

TABEL III, 14.

T in °K	$\theta_{el}$ in °K	$\theta_{th}$ in °K
90	128	91
80	122	89
70	117	88
60	112	88
50	106	88
40	101	88
30	96,5	88
20	89	88
10	86	86,5
7,5	85	86

Ad. 3°. Indien men een correctie factor van de vorm  $(1 + aT + bT^2)$ , zoals die door GRÜNEISEN werd ingevoerd, toepast, laten de waarnemingen zich met redelijke nauwkeurigheid met de door hem gegeven formule voorstellen.

Ad. 4°. De eigen waarnemingen over het warmtegeleidingsvermogen strekken zich naar lage temperaturen toe slechts tot 10 °K uit; over een controle van de door de theorie voorspelde evenredigheid van de warmteweerstand met  $T^2$  kan men, wat lood betreft ( $\theta_{th} = 88$  °K), dan ook nog niet spreken. Overigens dient opgemerkt te worden, dat dit in verband met de groote vereischte zuiverheid en de onzekerheden in de extropolatie de „z” ( $\zeta/LT$ ) toch zeer moeilijk zou zijn, ook indien gegevens bij lagere temperaturen verkregen waren \*).

In de figuur III, 5 is  $\rho/T^2$  uit de metingen van Pb S uitgezet als functie van T. De metingen zijn daarbij gecorrigeerd voor de additieve term, afkomstig van de verontreinigingen. Gezien de grootte van de  $\zeta/LT$ -term (max. 0,04 Watt<sup>-1</sup> cm. °K), is deze handelwijze geoorloofd. De theoretische verwachtingen zouden in zoo'n grafiek weergegeven worden door een horizontaal lijnstuk

\*) Uit de gegevens van de Haas en Bremmer kan men b.v. in dit opzicht evenmin iets afleiden.

ongeveer tot  $\Theta/12$ ; daarna zou de kromme zich in dalende richting moeten bewegen. De vorm der getrokken kromme is plausibel; zijn horizontale raaklijn bij  $T = 0$  berust overigens slechts op één niet al te nauwkeurig) meetpunt. Ter vergelijking zijn twee krommen

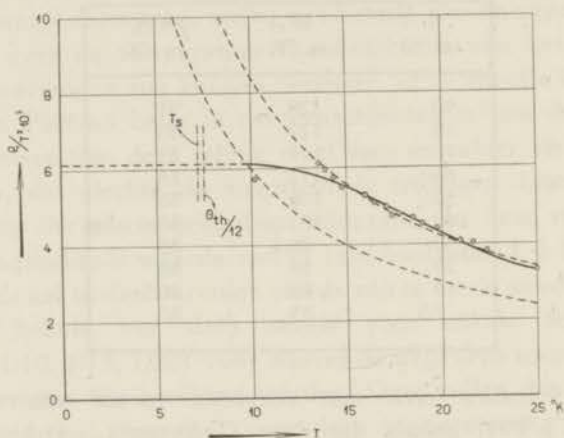


Fig III, 5

correspondeerende met  $q = CT$  in deze figuur aangegeven door onderbroken lijnen.

Ad. 5°. Uit de absolute grootte van  $\frac{q}{T^2}$  berekent men volgens de formule van BREMMER een aantal vrije electronen,  $\gamma = 1.6$ , indien men  $\Theta_{\text{iong}} = 2.5 \cdot 10^2$  gebruikt en  $\gamma = 0.2$ , indien men  $\Theta_{\text{th}} = 88$  invult. Deze laatste waarde voor  $\gamma$  is in redelijke overeenstemming met de voor een metaal als lood te verwachten waarde van  $\gamma$ ; de meer „zinvolle” eerste waarde is grooter dan men mocht verwachten.

### § 3. Tin.

*Tetragonaal.*

$$R_{\text{osp}} = 10,48 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}; \quad \Theta_{\text{th}} = 1,3 - 1,6 \cdot 10^2 \text{ } ^\circ\text{K}; \quad \kappa = 0,3;$$

$$q_{\text{osp}} = 1,5^5 \text{ Watt}^{-1} \text{ cm } ^\circ\text{K}.$$

*Materiaal enz.*

Van dit materiaal werden 2 weerstanden op hun warmtegeleidingsvermogen onderzocht. De warmteweerstand van Sn 1, een draad met een diameter van  $\sim 0,2$  mm en een lengte van  $\sim 12$  cm., werd volgens de methode van JAEGER en DIESELHORST gemeten. De elektrische weerstand bij  $0^\circ\text{C}$  bedroeg  $0,2525 \Omega$ . De weerstand was gemaakt uit een zeer lange, warm gespoten draad. Hiervan werd het laatste stuk, waarvan verondersteld mag worden, dat de verontreiniging, die er bij het spuiten ingebracht wordt, het kleinst is, gebruikt.

Sn 2 is een staaf, welke gemaakt werd, door een stuk van hetzelfde uitgangsmateriaal, Tin „Kahlbaum“, koud door trekijzers te trekken. Beide weerstanden ondergingen geen thermische behandeling na de bereiding. Bij  $0^\circ\text{C}$  bedroeg de elektrische weerstand van Sn 2:  $1,211 \cdot 10^{-3} \Omega$ . De diameter en lengte waren respectievelijk ongeveer 2,5 mm en 6 cm. De vormfactoren werden bepaald uit de  $R_0$ 's. De metingen werden uitgevoerd met vloeibare waterstof resp. zuurstof als koelbad.

Hoewel deze metingen mede bedoeld waren als controle op de betrouwbaarheid der meetmethode, kan men t.o.v. de conclusies, die in dit opzicht uit de resultaten getrokken mogen worden, steeds het volgende bezwaar aanvoeren:

Tin kristalliseert in het tetragonale stelsel. Beide draden waren polykristallijn. Bij beide bereidingswijzen is het a priori zeer wel mogelijk, dat een of andere richting in de kristallieten de lengte richting van de draad of een der richtingen hier loodrecht op, tot voorkeursrichting heeft.

Indien de beide meetseries tot verschillende resultaten voor de specifieke warmteweerstand,  $\rho_{sp}$ , als functie van  $T$  geleid hadden, had dit geweten kunnen worden aan een verschil in (de mate van) voorkeursorientatie van de kristallieten. Uit het onderzoek van het tinéénkristal (zie hoofdstuk III, § 4) volgt, dat het warmtegeleidingsvermogen van tin anisotroop is. Daar er hier, bij deze twee op verschillende wijzen bereide weerstanden, binnen de meetprecisie geen verschil gevonden werd, ligt de conclusie voor de hand, dat noch van groote voorkeursorientatie, noch van methodische fouten sprake kan zijn. Dwingend is deze conclusie echter niet.



De resultaten aan Sn 1 en Sn 2 verkregen.

De resultaten betreffende het elektrisch- en warmtegeleidingsvermogen van Sn 1 zijn samengevat in tabel III, 15.

Sn 1

TABEL III, 15.

Koel bad	T in °K	$\rho_{sp}$ in Watt. <sup>-1</sup> °K cm.	$R/R_0 \cdot 10^4$	$R_{sp} \cdot 10^8$ in $\Omega$ cm.	$\xi/LT$ in Watt. <sup>-1</sup> °K cm.	$\rho_{id}$ in Watt. <sup>-1</sup> °K cm	$\lambda_{sp}$ in cal cm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> °K <sup>-1</sup>	L in pract. elect. eenh
O <sub>2</sub>	90,30	1,30 <sup>5</sup>	2608	273,3	0,006	1,30 <sup>0</sup>	0,321	2,32
O <sub>2</sub>	84,15	1,28 <sup>0</sup>	2366	248,0	0,007	1,27 <sup>5</sup>	0,327	2,30
O <sub>2</sub>	78,15	1,27 <sup>4</sup>	2140	224,3	0,007	1,26 <sup>5</sup>	0,329	2,24 <sup>5</sup>
O <sub>2</sub>	77,50	1,26 <sup>0</sup>	2093	219,3	0,008	1,25 <sup>0</sup>	0,332	2,24 <sup>5</sup>
O <sub>2</sub>	69,05	1,24 <sup>0</sup>	1752	183,6	0,008	1,23 <sup>0</sup>	0,338	2,14 <sup>5</sup>
H <sub>2</sub>	20,40	0,457	126,6	13,27	0,027	0,430	0,916	1,42
H <sub>2</sub>	19,46	0,432	110,7	11,60	0,029	0,403	0,969	1,38
H <sub>2</sub>	17,48	0,363	81,3	8,52	0,032	0,331	1,153	1,34
H <sub>2</sub>	16,31	0,339	67,2	7,04	0,034	0,305	1,235	1,27
H <sub>2</sub>	14,29	0,270	4,43	4,64	0,039	0,231	1,550	1,20

Bij de beoordeeling van de zuiverheid werd op de bekende wijze gebruik gemaakt van de grootte der restweerstand. De kleinheid van de restweerstand vormt het gevoeligste kenmerk voor een hooge graad van zuiverheid.

De restweerstand van Sn 1 bedraagt  $13 \cdot 10^{-4}$ . De  $R/R_0$ -waarden van Sn 2 bij waterstoftemperaturen zijn in tabel III, 16 weergegeven.

De tabellen III, 17 en III, 18 bevatten de resultaten van de warmtegeleidingsmetingen aan Sn 2, respectievelijk met vloeibare zuurstof en waterstof als koelbad. De indeeling der tabellen is hierbij dezelfde als in vorige gevallen.

Sn 2

TABEL III, 16.

T in °K	$R/R_0 \cdot 10^4$	$R_{sp} \cdot 10^8$ in $\Omega$ cm.
20,40	123,1	12,9
14,20	40,1	4,2

Sn 2

TABEL III, 17.

T	$\varrho_{sp}$	$\lambda_{sp}$	T
101,4	1,31 <sup>5</sup>	0,318	14
92,2	1,30 <sup>5</sup>	0,321	2,7
89,0	1,33 <sup>5</sup>	0,314	16
65,9	1,22 <sup>5</sup>	0,342	14
58,8	1,15 <sup>0</sup>	0,364	*)

Sn 2

TABEL III, 18.

T in °K	$\varrho_{sp}$ in Watt <sup>-1</sup> °K . cm	$\xi/LT$ in Watt <sup>-1</sup> °K . cm	$\varrho_{id}$ in Watt <sup>-1</sup> °K . cm	$\lambda_{sp}$ in cal °K <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>	$\Delta T$ in °K
26,7 <sup>5</sup>	0,648	0,017	0,631	0,646	9
21,9 <sup>0</sup>	0,505	0,020	0,485	0,829	1,8
21,1 <sup>0</sup>	0,485	0,021	0,464	0,863	0,7
19,9 <sup>5</sup>	0,440	0,022	0,418	0,939	1,0
18,8 <sup>5</sup>	0,396	0,023	0,373	1,057	2,6
18,7 <sup>5</sup>	0,396	0,024	0,372	1,057	5,4
17,5 <sup>1</sup>	0,360	0,025	0,335	1,163	0,8
16,0 <sup>8</sup>	0,328	0,027	0,301	1,276	2,1
15,0 <sup>6</sup>	0,294	0,029	0,265	1,423	0,9
14,6 <sup>2</sup>	0,277	0,030	0,247	1,511	0,4
14,2 <sup>3</sup>	0,269	0,031	0,238	1,556	1,2
13,0 <sup>9</sup>	0,234	0,034	0,200	1,789	0,5

*Resultaten van andere auteurs.**Discussie experimentele gegevens.*

Ter vergelijking zullen weer de meetresultaten van andere experimentatoren over het warmtegeleidingsvermogen gegeven worden. Over tin bij lage temperaturen zijn mij, de metingen van DE HAAS en BREMMER <sup>10)</sup> uitgezonderd, geen gegevens bekend. Bij „gemiddelde” temperaturen heeft LEES <sup>4)</sup> de specifieke warm-

\*) Deze waarde werd bepaald door interpolatie tusschen twee waarden gemeten met langzaam dalende resp. stijgende temperatuur. De nauwkeurigheid van dit punt is ongeveer dezelfde als die van de overige punten.

teweerstand van tin bepaald. Hij vond  $1,225 \text{ Watt}^{-1} \text{ cm } ^\circ\text{K}$  bij  $103 \text{ }^\circ\text{K}$ . Dit is 7 % lager dan hier gevonden werd \*).

De resultaten van DE HAAS EN BREMMER <sup>10)</sup> zijn verzameld in tabel III, 19. De absolute waarde werd door hen niet opgegeven, daar de uitmeting van de vorm moeilijkheden opleverde. Door hun waarnemingsresultaten bij de hoogste temperaturen aan te sluiten bij de eigen waarnemingen, konden de absolute waarden berekend worden. In fig. III, 6, waarin  $\varrho$  tusschen  $0 \text{ }^\circ\text{K}$  en  $110 \text{ }^\circ\text{K}$  als

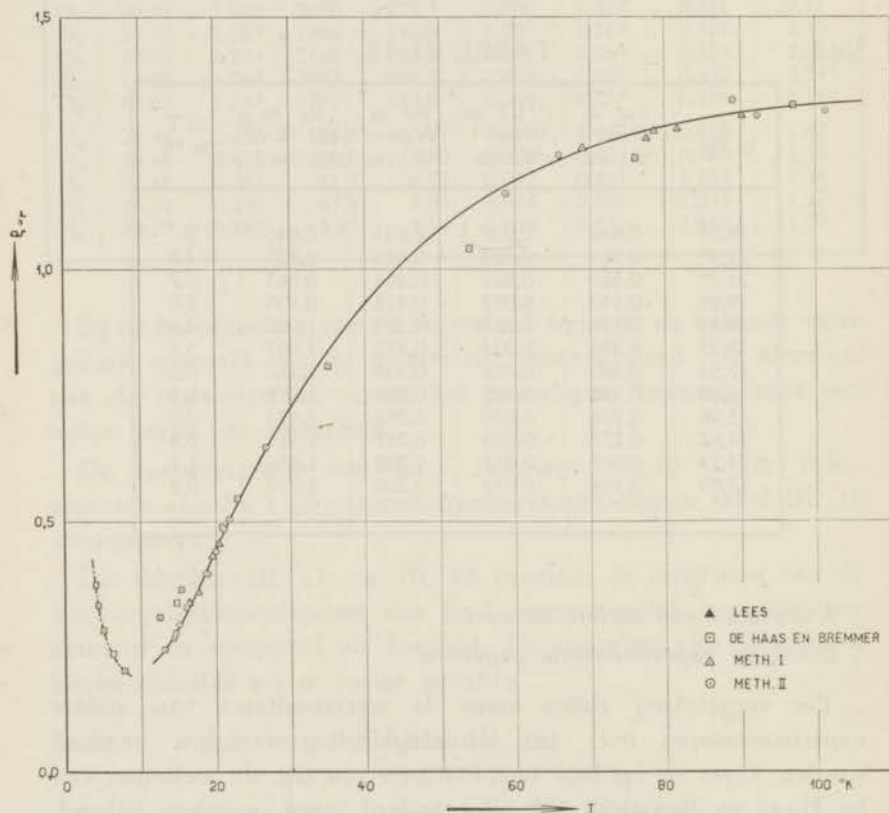


Fig. III, 6.

\*) Voor critiek op de methode van Lees zie pag. 98. Omtrent de zuiverheid van het materiaal zijn in de publicatie van Lees geen (electrische) gegevens te vinden.



functie van de temperatuur is uitgezet, is te zien, dat de algemeene vorm der  $\rho$ - $T$ -kromme bij DE HAAS en BREMMER goed overeenstemt met de hier gevonden vorm. Indien men het gedeelte tusschen 0 en 24 °K nader beschouwt, zie fig. III. 7. blijkt, dat de overeenstemming hier minder goed is.

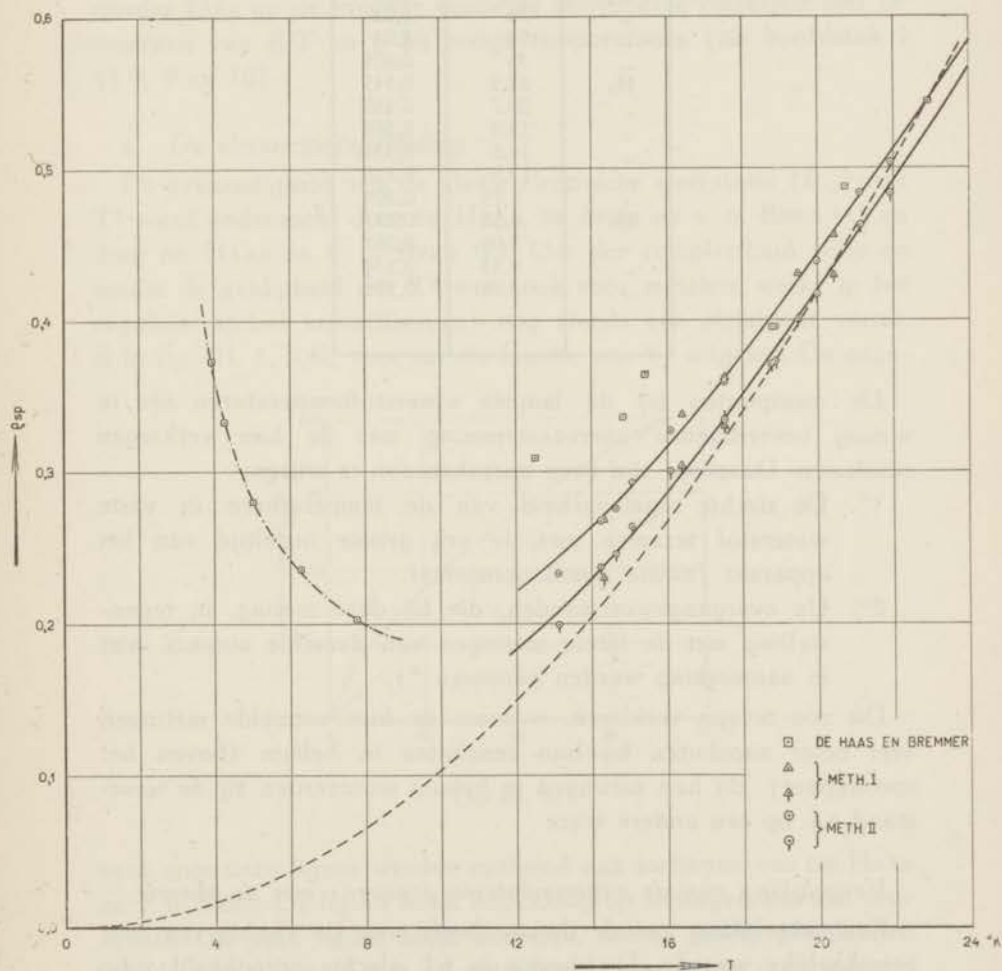


Fig. III. 7.

TABEL III, 19.

DE HAAS en BREMMER <sup>10)</sup>.

Bad	T	$\rho_{sp}$
O <sub>2</sub>	97	1,32 <sup>5</sup>
"	76	1,22
"	54	1,04
"	35	0,809
H <sub>2</sub>	22,9	0,545
"	20,7	0,489
"	15,4	0,365
"	14,8	0,337
"	12,5	0,310
"	7,75	0,204
He	6,28	0,237
"	5,03	0,281
"	4,33	0,334
"	3,94	0,374

De meetpunten bij de laagste waterstoftemperaturen zijn in weinig bevredigende overeenstemming met de hier verkregen resultaten. Daarvoor zijn twee oorzaken aan te wijzen:

- 1°. De slechte regelbaarheid van de temperaturen in vaste waterstof tezamen met de vrij groote insteltijd van het apparaat (zware gasthermometer).
- 2°. De overgangsweerstanden, die bij deze meting, in tegenstelling met de latere metingen van dezelfde auteurs, niet in aanmerking werden genomen \*).

Dit zou tevens verklaren, waarom de hier vermelde metingen veel beter aansluiten bij hun resultaten in helium (boven het sprongpunt). Bij hun metingen in helium monteerden zij de weerstand n.l. op een andere wijze.

*Vergelijking van de experimenteele gegevens met de theorie.*

Een vergelijking met de theorie heeft voor tin slechts een zeer betrekkelijke waarde. De theorie is n.l. slechts ontwikkeld voor

\*\* ) Men verlieze niet uit het oog, dat deze eerste metingen van de Haas en Bremmer ten deele een oriënteerend karakter droegen.

die gevallen, welke bij benadering als isotroop mogen worden beschouwd. Tin kristalliseert in het tetragonale stelsel, zoodat aan deze onderstelling niet voldaan is. Het is echter geenszins uitgesloten, dat toch de argumenten, die leiden tot de evenredigheid van  $R$  met  $T^5$  en die van  $\rho$  met  $T^2$  geldig zouden blijven. De numerieke waarden van de coëfficiënten hebben echter aanzienlijk minder kans op de vroeger vermelde eenvoudige correlatie met de waarden van  $R/T$  en  $\rho$  bij hooge temperaturen (zie hoofdstuk I §§ 8, 9 en 10).

a. *De electriciteitsgeleiding.*

De evenredigheid van de ideale elektrische weerstand ( $R_{id}$ ) met  $T^5$  werd onderzocht door DE HAAS, DE BOER en v. D. BERG<sup>11)</sup> en door DE HAAS en v. D. BERG<sup>12)</sup>. Om der compleetheit wille en omdat de geldigheid der  $T^5$ -wet (ook voor metalen, welke in het reguliere stelsel kristalliseeren) nog steeds een strijdpunt vormt, is in fig. III, 8,  $R/R_0$  voor tin als functie van  $T^5$  uitgezet. De gege-

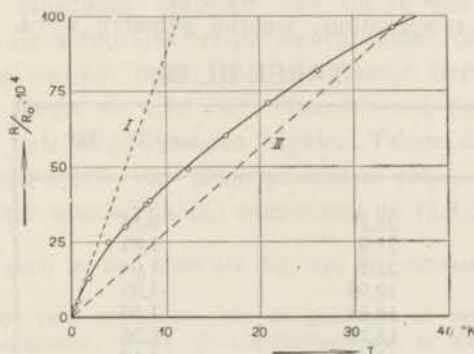


Fig. III, 8.

vens voor deze figuur werden ontleend aan metingen van DE HAAS en v. D. BERG. De figuur heeft betrekking op metingen aan een éénkristal. Uit deze figuur blijkt duidelijk, dat er groote afwijkingen van de evenredigheid met  $T^5$  optreden. Dit is niet te verwonderen, daar de formule van DEBIJE voor de soortelijke warmte hier evenmin opgaat. De in de figuur getrokken onderbroken lijn geeft de raaklijn aan de experimenteele kromme bij  $T = 0$ .

b. De warmtegeleiding.

Ter vergelijking van de warmtegeleidingsmetingen met de eventuele theoretische verwachtingen, is in fig. III, 9  $\varrho_{td}/T^2$  voor tin als

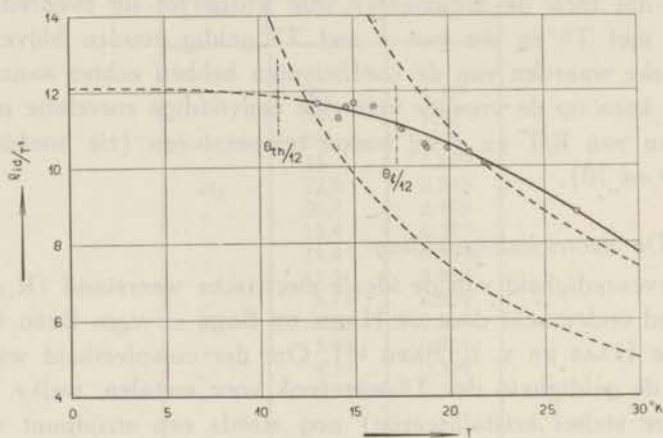


Fig. III, 9.

functie van  $T$  uitgezet. De vergelijking heeft weer als bezwaar, dat de laagste temperatuur, waarbij gemeten werd, nog al hoog

Sn 2

TABEL III, 20.

$T$	$\varrho_{td} / T^2 \cdot 10^3$
26,7 <sup>5</sup>	0,88
21,9	1,01
21,1	1,04
19,95	1,05
18,85	1,05
18,75	1,06
17,51	1,10
16,08	1,16
15,06	1,17
14,62	1,16
14,23	1,13
13,09	1,17

ligt (13,7 °K). Vergeliken met lood is tin relatief gunstiger, tengevolge van de aanzienlijk hoogere waarde van de  $\theta$  van tin ( $\theta_{\text{lood}} = 88$  °K,  $\theta_{\text{tin}} = 130$  tot 160 °K).

Fig. III, 9 heeft betrekking op de resultaten aan de polykristallijne weerstand Sn 2. De waarden van  $\varrho_{td}/T^2$  worden in tabel

III, 20 als functie van T gegeven. Deze geven blijkens de fig. III, 9 in ieder geval een redelijke inter- en extrapolatie basis. De  $\zeta/LT$ -term zou leiden tot een minimum bij 6 à 7 °K, hetgeen lager is, dan bij de metingen van DE HAAS en BREMMER, waarschijnlijk tengevolge van de grotere zuiverheid van deze weerstanden \*). Indien men de relatie van BREMMER zou willen toepassen, leidt dit tot de vrij plausibele waarde 0,4 voor  $\gamma$ , indien men (ten onrechte de thermische waarde van  $\Theta$  gebruikt (formule 9, hoofdstuk I, § 10).

#### § 4. Enkele metingen aan een tinéénkristal.

Zooals reeds in de inleiding van dit hoofdstuk vermeld werd, waren deze metingen van min of meer voorloopigen aard. Zij geschieden op grond van plannen om het gedrag van supergeleiders in magneetvelden te onderzoeken. Daar, voor zoover mij bekend is, verder geenerlei gegevens betreffende de warmteweerstand van tinéénkristallen ter beschikking staan, is het misschien niet onnuttig de resultaten hier kort te vermelden. Het kristal werd gemaakt door langzaam afkoelen van tin in een oven, gebruik makende van de natuurlijke temperatuurgradient, die de oven had. De dimensies werden onder een comperator bepaald (diameter = 4,64 mm; lengte = 4,86 cm). Hieruit werd de vormfactor en het specifiek geleidingsvermogen afgeleid. Voor dit laatste werd een waarde van  $1,218 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  gevonden. ( $R_0 = 3,498 \cdot 10^{-4} \Omega$ ). De as viel (zeer waarschijnlijk) samen met de (1,1,3)-richting \*\*).

\*) Bremmer geeft in zijn dissertatie op, dat het minimum ligt tusschen 7 en 12 °K.

\*\*\*) Dit volgde door combinatie van de gegevens uit een Röntgen-opname (terugstraal-draaiopname, welke de identiteitsafstand in de richting van de draaiingsas geeft) met het specifiek electricch geleidingsvermogen bij 0 °C. Ir. J. S. Woldringh, die zoo vriendelijk was deze Röntgenopname voor mij te maken, wil ik ook op deze plaats hiervoor hartelijk dank zeggen.

De gegevens, waaruit tot de (1, 1, 3)-richting werd geconcludeerd, waren de volgende:

1. Het kristal had blijkens de  $R/R_0$ -waarden een abnormale groeirichting.
2. De identiteitsafstand ( $d$ ) in de asrichting bedroeg experimenteel  $6,0 \pm 0,4$ . De eenige mogelijke richtingen zijn dan: (1,0,0) met  $d = 5,8^2$ ; (1,1,3) met  $d = 6,2^2$  en (1,0,1) ? met  $d = 6,6^2$ .
3. Uit het geleidingsvermogen in de asrichtingen ( $R_{0 \text{ sp}} \perp = 9,1 \cdot 10^{-6}$  en  $R_{0 \text{ sp}} // = 1,32 \cdot 10^{-6}$ ) vindt men voor de richtingen: (1,0,0)  $\rightarrow R_{0 \text{ sp}} = 1,32 \cdot 10^{-6}$ ; (1,1,3)  $\rightarrow R_{0 \text{ sp}} = 1,18 \cdot 10^{-6}$  en (1,0,1)  $\rightarrow R_{0 \text{ sp}} = 0,96 \cdot 10^{-6}$ .

Het oppervlak van het kristal duidde aan, dat het niet geheel feilloos was. De storingen waren echter zeer lokaal. Er werden alleen metingen verricht met vloeibare waterstof als koelbad. De gegevens betreffende de warmteweerstand zijn in tabel III, 21 verzameld \*), de  $R/R_0$  waarden in tabel III, 22. In fig. III, 10 is de specifieke warmteweerstand als functie van  $T$  uitgezet (volgetrokken kromme). De onderbroken lijn geeft ter vergelijking de specifieke warmteweerstand van polykristallijn tin. In fig. III, 11 is  $\varrho'_{id}/T^2$  als functie van  $T$  uitgezet. De restweerstand bedroeg  $8,3 \cdot 10^{-4}$ .

TABEL III, 21.

T in °K	$\varrho_{sp}$ in Watt <sup>-1</sup> cm · °K	$\zeta/LT$ in Watt <sup>-1</sup> cm · °K	$\varrho_{id}$ in Watt <sup>-1</sup> cm · °K	$\lambda_{sp}$ in cal cm <sup>-1</sup> °K <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>	$\varrho_{id}/T^2$ in Watt <sup>-1</sup> cm · °K <sup>-1</sup>	$\varrho'_{id}/T^{2**})$ in Watt <sup>-1</sup> cm · °K <sup>-1</sup>	$\Delta T$ in °K
46,5	1,126	0,009	1,115	0,214	0,52	0,46	—
34,2	0,893	0,012	0,881	0,271	0,75	0,68	—
31,2	0,846	0,013	0,833	0,287	0,86	0,76	—
28,6	0,799	0,015	0,784	0,305	0,96	0,84	12,6
24,2	0,675	0,017	0,658	0,363	1,12	0,99	9,1
22,8 <sup>3)</sup>	0,638	0,018	0,620	0,385	1,19	1,00	3,5
21,2 <sup>9)</sup>	0,568	0,020	0,548	0,436	1,22	1,04	7,8
20,16	0,522	0,021	0,501	0,477	1,24	1,06	2,1
17,69	0,435	0,024	0,411	0,581	1,31	1,09	2,1
15,59	0,361	0,027	0,334	0,715	1,37	1,14	1,8
14,98	0,354	0,028	0,326	0,733	1,45	1,15	1,2
14,49	0,333	0,029	0,304	0,786	1,45	1,16	0,6

TABEL III, 22.

T in °K	$R/R_0 \cdot 10^4$	$R_{sp} \cdot 10^8$ in $\Omega$ cm	$R'/R_0' \cdot 10^4$ ***)	$R'_{sp} \cdot 10^8$ in $\Omega$ cm
20,45	121,7	14,82	127,6	13,37
19,34	103,8	12,65	108,8	11,40
18,05	84,8	10,33	88,2	9,24
16,43	63,0	7,67	67,8	7,11
15,30	50,7	6,18	53,8	5,64
14,14	40,0	4,87	42,8	4,49

\*) Hierbij werd de kromme voor temperaturen boven 30 °K grafisch bij de waarden van  $\int \lambda \cdot dT$  aangepast (zie hoofdstuk II § 9).

\*\*)  $\varrho'_{id}$  is hier de specifieke warmteweerstand van polykristallijn tin.

\*\*\*)  $R'$  heeft betrekking op polykristallijn tin.

Bij deze resultaten valt nog op te merken, dat de  $R/R_0$ -waarden aanzienlijke verschillen toonen met die van DE HAAS en G. J. v. D.

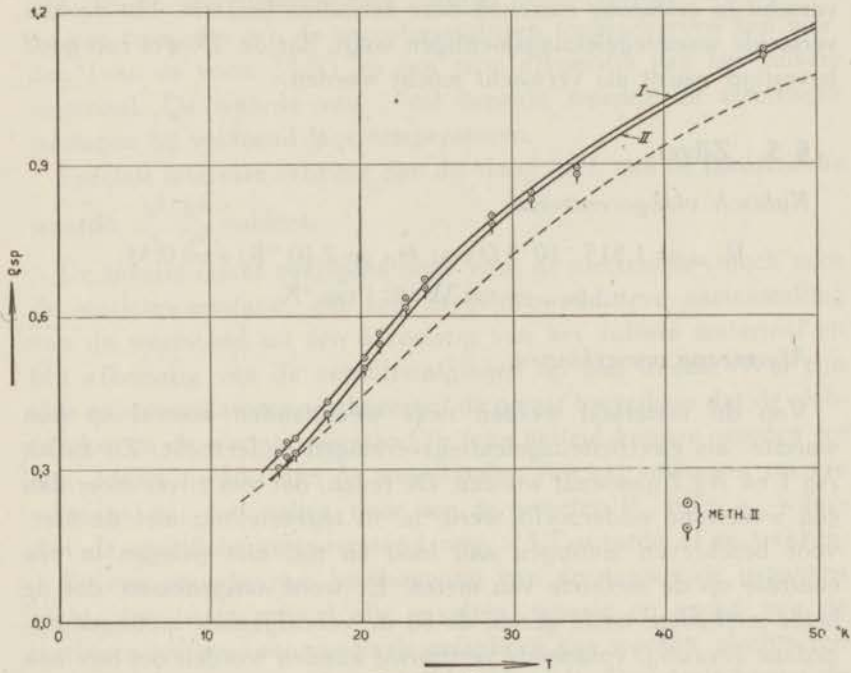


Fig. III, 10.

BERG \*) 12). Noch het onderscheid in restweerstand, noch de afwijkingen van de regel van MATTHIESSEN kunnen voor dit verschil,

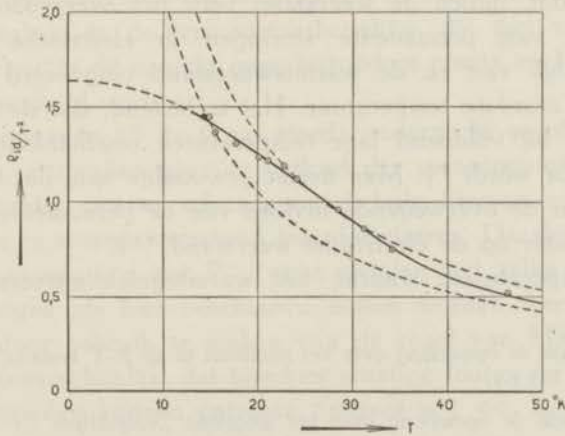


Fig. III, 11.

\*) Laatste twee kolommen in tabel III, 22.

dat grooter is dan de meetfouten verantwoordelijk gesteld worden. Derhalve moet geconcludeerd worden, dat men hier duidelijk het verschil in oriëntatie tusschen deze kristallen bemerkt. Uit de hier vermelde warmtegeleidingsmetingen volgt, dat de  $T^2$ -wet zoo goed bevestigd wordt als verwacht mocht worden.

### § 5. Zilver.

*Kubisch vlakgecentreerd.*

$$R_{0\text{ sp}} = 1,515 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}; \theta_{\text{th}} = 2,10 \text{ }^\circ\text{K}; \kappa = 0,38;$$

$$q_{0\text{ sp}} = \text{cm Watt}^{-1} \text{ cm } ^\circ\text{K}.$$

*Algemeene opmerkingen.*

Van dit materiaal werden twee weerstanden zoowel op hun warmte- als electriciteitsgeleidingsvermogen onderzocht. Zij zullen Ag 1 en Ag 2 genoemd worden. De reden, dat van zilver meer dan één weerstand onderzocht werd, is, in tegenstelling met de hiervoor beschreven metingen aan lood en tin, niet gelegen in een contrôle op de methode van meten. Er werd aangenomen, dat de beide methoden, mede gezien de bij de voorafgaande metingen opgedane ervaring, voldoende vertrouwd konden worden om hier ook een onderzoek naar verschillen in de warmtegeleidingsvermogens van verschillend behandelde materialen met zin te kunnen verrichten. Zooals reeds in hoofdstuk I, § 11 vermeld werd, is te verwachten, dat, indien de weerstand voor het overgrootste deel het gevolg is van permanente storingen, de electricische weerstand onafhankelijk van en de warmte weerstand omgekeerd evenredig is met de absolute temperatuur. Het is bekend, dat de electricische weerstand bij voldoende lage temperaturen onafhankelijk van de temperatuur wordt \*). Men neemt gewoonlijk aan, dat dit het gevolg is van de overwegende invloed van de permanente storingen in het rooster op de electricische weerstand \*\*).

De temperaturen, waarbij het warmtegeleidingsvermogen ge-

\*) Zie ook de opmerking over het minimum in de R-T kromme voor Ag en Au op pag. 139 e.v.

\*\*) Zie ook de opmerking over het mogelijke „vormeffect“.



meten werd, waren echter niet laag genoeg om de tweede theoretische verwachting te kunnen verifiëren. Hier zal onderzocht worden, of de warmteweerstand additief samengesteld kan worden uit een term, die aan de verontreinigingen toegeschreven kan worden (van de vorm  $\zeta/LT$ ) en een term afkomstig van het zuivere materiaal. De waarde van  $\zeta$  zal bepaald worden uit elektrische metingen bij voldoende lage temperaturen.

Speciale interesse verdient dan de vraag, of  $L$  aan de theoretische waarde  $\frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2}$  voldoet.

De theorie eischt overigens noch voor de elektrische-, noch voor de warmteweerstand, dat een dergelijke additieve samenstelling van de weerstand uit één afkomstig van het zuivere materiaal en één afkomstig van de verontreinigingen op zou treden. Wel zijn vele experimentatoren en theoretici de opinie toegedaan dat de elektrische- en de warmteweerstand in feite herleid kunnen worden tot een „ideale”, welke dan de weerstanden van het volkomen zuivere materiaal zou voorstellen, door van de gemeten  $R_{sp}$  resp.  $\rho_{sp}$ -waarden de specifieke restweerstand resp.  $\zeta/LT$ -waarde af te trekken.

Bij een nauwkeurige beschouwing van de aanwezige gegevens blijkt, dat dit in vrijwel alle gevallen, waarin op grond van de metingen hierover een conclusie getrokken kan worden, slechts een ruwe beschrijving van de werkelijkheid geeft. Ten deele berust de onbekendheid van de grofheid van dit beeld op het feit, dat de verschillen in de  $z$ -waarden bij diverse experimenten te klein waren om een conclusie toe te laten; dit in verband met de groote nauwkeurigheid in de temperatuurbepaling, die dan vereischt is. Koper, neemt in dit opzicht geen bijzondere plaats in, hoewel men dit soms vermeld vindt.

In de volgende §§ 4—9 zal steeds onderzocht worden in hoeverre deze uitspraken over de invloed der verontreinigingen in de praktijk geldig zijn en of zich met behulp hiervan een „ideale” elektrische en warmteweerstand laat definiëren. Daarbij zal steeds worden aangenomen, dat  $R_{o\ sp}$  voor metalen met zulke kleine verontreinigingen als hier beschouwd zullen worden, berekend mag worden, door gebruik te maken van de regel van MATTHIESSEN. Het is onwaarschijnlijk, dat hierdoor ernstige fouten in de absolute waarden zouden kunnen ontstaan, immers is  $\zeta \ll R_{o\ sp}$ .

Behalve voor de bespreking over zilver geldt het bovenstaande ook voor de discussies over goud en platina. Achtereenvolgens zullen ter sprake komen \*):

- 1°. De geldigheid van de regel van MATTHIESSEN.
- 2°. De ideale elektrische weerstand en de  $T^5$ -wet.
- 3°. De gegevens over de tegenstelling in de theoretische beschouwingen van BLOCH en PEIERLS.
- 4°. Een discussie over de  $\zeta/LT$ -term.
- 5°. De „ideale” warmteweerstand,  $\varrho_{id}$ ; de evenredigheid van  $\varrho_{id}$  met  $T^2$ .
- 6°. De relatie van BREMMER (zie hoofdstuk I, § 10).
- 7°. Een eventuele correlatie tusschen de afwijkingen van de regels van MATTHIESSEN-NERNST en GRÜNEISEN-NORDHEIM.

#### *Materiaal enz.*

De beide weerstanden Ag 1 en Ag 2 werden vervaardigd uit zilver, geleverd door ADAM HILGER Ltd. (Lab. No. 5939).

Ag 1 was een staafje, dat uit een der geleverde staven door afdraaien op de draaibank verkregen was. De vormfactor werd zoo groot mogelijk gemaakt, (lang en dun) daar te voorzien was, dat bij het opstoken uit het waterstofgebied tot temperaturen nabij 50 °K anders moeilijkheden zouden ontstaan met de verdamping van de vloeibare waterstof in de cryostaat. Na het afdraaien werd de staaf geëetst en daarna getemperd. Het geleidingsvermogen van de staaf bij de laagste temperaturen was, ondanks de gunstig gekozen vormfactor, groot ( $\sim 1\frac{1}{2}$  Watt/°K). Het had daarom weinig zin in vaste waterstof te meten. De temperaturen van zoo'n bad zijn zeer slechts te regelen, zoodra er eenige warmtetoevoer van beteekenis is, daar er niet in geroerd kan worden. Indien men door het staafje een energiestroom zou sturen, die een met eenige nauwkeurigheid meetbaar temperatuursverschil te voorschijn zou roepen zou de warmteontwikkeling elk temperatuurevenwicht onmogelijk maken. Ag 2 werd eveneens door afdraaien uit een staaf

\*) Voor een samenvatting van de theoretische voorspellingen zie men hoofdstuk I, §§ 8-12.

(van hetzelfde materiaal) gemaakt. Ter vergelijking met Ag 1 werd deze weerstand ongetemperd gemeten. Het verschil in het specifiek warmte- en electriciteits-geleidingsvermogen tusschen deze weerstanden moet dus aan de inwendige spanning in Ag 2 geweten worden.

De verdere gegevens over deze staven zijn in tabel III, 22 bij elkaar geplaatst.

TABEL III, 22.

Naam	Thermische behandeling	uitwendige afmetingen		$R_0$	$z \cdot 10^4$	$R_0 \text{ sp. } 10^6$
		lengte	diameter			
Ag. 1	2 uur verhit op 500 °C	4 cm.	0,2 cm.	$1,546 \cdot 10^4$	7,9*)	1,515
Ag 2.	geen	6 cm.	0,6 cm.	$0,0930^4$	33,0	1,526

*Resultaten van de electriciteitsgeleidingsmetingen.*

De elektrische weerstanden ( $R/R_0$ -waarden) van beide staven werden in het waterstofgebied bepaald. De restweerstand werd bij heliumtemperaturen gemeten. In het zuurstofgebied werden geen elektrische metingen verricht ( $z \ll R/R_0$ ). De  $R/R_0$ -waarden van Ag 1 en Ag 2 en van Ag 2 alleen zijn respectievelijk verzameld in de tabellen III, 23 en 24. Tabel III, 25 bevat de  $R/R_0$ -waarden van Ag 1 en Ag 2 bij een serie afgeronde temperaturen. In deze tabel zijn tevens de analoge waarden voor 3 weerstanden, gemeten door DE HAAS en v. D. BERG<sup>12)</sup>, hier resp. Ag<sub>1</sub>, Ag<sub>2</sub> en Ag<sub>3</sub> genoemd en voor een weerstand, gemeten door DE HAAS, VOOGD en DE BOER<sup>13)</sup> hier Ag<sub>v</sub> genoemd, opgenomen. De interpolatie geschiedde grafisch. Aan de hand hiervan laat zich nu de geldigheid van de MATTHIESSEN-regel controleeren. In tabel III, 26 worden daartoe van al deze weerstanden de waarden van  $\frac{R_T/R_0 - z}{1 - z}$  opgegeven.

De elektrische weerstand van Ag 2 werd opzettelijk twee maal (op verschillende dagen) gemeten. De nauwkeurigheid van de  $R/R_0$  waarden van Ag 2 bedraagt slechts enkele promilles. Dit is

\*) Uit deze restweerstand blijkt, dat de zuiverheid zeer hoog was. Het zuiverste polykristallijne materiaal, dat tot nog toe gemeten werd, had een restweerstand van  $28,6 \cdot 10^{-4}$ . Slechts een éénkristal, waarvan Steiner en Fünfer de elektrische weerstand bepaalden, had een kleinere restweerstand. Deze metingen hebben echter een geringe precisie.

Ag 1 en Ag 2

TABEL III, 23.

T in °K	$R/R_0 \cdot 10^4$ Ag 1	$R/R_0 \cdot 10^4$ Ag 2	$\Delta R/R_0 \cdot 10^4$ (Ag 2 - Ag 1)
20.45	33.7	118.0	84.5
19.41	28.1 <sup>5</sup>	112.4	84.2 <sup>5</sup>
18.23	23.2	105.8	82.6
17.28	19.9	102.1 <sup>5</sup>	82.2 <sup>5</sup>
15.80	16.0 <sup>5</sup>	95.9	79.8 <sup>5</sup>
14.01	13.0	92.9	79.9
0.00	7.9	83.0	75.1

Ag 2

TABEL III, 24.

T	$R/R_0 \cdot 10^4$
20.41	118.8
19.47	112.4
18.30	106.6
17.35	102.0
16.29	98.0
15.43	95.0
14.23	92.1
0.00	83.0

niet te verwonderen, daar de grootte van de weerstand in het waterstofgebied van de orde  $10^{-7} \Omega$  was. De meetstroom was van de grootteorde 1 Ampère. De weerstanden werden gemeten op de bij de supergeleiding gebruikelijke methode van commuteren der meetstroom. Er dient dan op gelet te worden, dat bij het uitdrukken van deze uitslag in „kurbels” van de compensator de „spanningsstoppen” niet verzet worden, daar anders de weerstand in de kring en daarmee de gevoeligheid verandert. Ten einde de alineariteit van de galvanometer te elimineeren werd er voor gezorgd, dat beide uitslagen ongeveer evengroot waren. De waarden, die overeenkomen met de „kurbels”, worden daarna bepaald door vergelijking tegen de normaal-weerstand (compensatie). Uiteraard\* werden alle bepalingen vele malen uitgevoerd.

TABEL III, 25.

T	$R/R_0 \cdot 10^4$					
	Ag 1	Ag 2	Ag <sub>1</sub>	Ag <sub>2</sub>	Ag <sub>3</sub>	Ag <sub>v</sub>
20,5	34,0	118,6	74,1	54,6	55,8	56,0
19,0	26,3	110,1	66,0	47,0	48,2	—
18,0	22,4	105,0	61,4	42,9	44,1	44,3
17,0	19,1	100,8	57,6	39,5	40,6	—
16,0	16,4	96,9	54,5	36,6	37,7	38,2
15,0	14,5	93,8	52,9	34,2	35,3	—
14,0	12,9	92,2	49,9	32,4	33,4	33,8
z	7,9	83,0	43,5	26,6	27,5	28,2

TABEL III, 26.

T	$(R/R_0 - z) / (1 - z) \cdot 10^4$					
	Ag 1	Ag 2	Ag <sub>1</sub>	Ag <sub>2</sub>	Ag <sub>3</sub>	Ag <sub>v</sub>
20,5	26,1	35,9	30,7	28,1	28,4	27,8
19,0	18,4	27,2	22,6	21,5	20,8	—
18,0	14,5	22,2	18,0	16,3	16,6	16,1
17,0	11,2	18,1	14,2	12,9	13,1	—
16,0	8,5	14,2	11,0	10,0	10,2	10,0
15,0	6,6	11,0	8,5	7,6	7,8	—
14,0	5,0	9,3	6,7	5,8	5,2	5,6
z	7,9	83,0	43,5	26,6	27,5	28,6

TABEL III, 27.

T	$R/R_0 - (1 + \alpha) z / (1 - z) \cdot 10^4$						$\alpha$
	Ag 1	Ag 2	Ag <sub>1</sub>	Ag <sub>2</sub>	Ag <sub>3</sub>	Ag <sub>v</sub>	
20,5	25,2	26,1	25,6	25,0	25,2	24,6	0,114
19,0	17,5	17,9	17,7	17,4	17,6	—	0,111
18,0	13,7	13,9	13,7	13,7	13,0	13,4	0,097
17,0	10,5	10,6	10,3	10,6	10,7	—	0,087
16,0	7,9	7,7	7,8	8,0	8,1	7,9	0,075
15,0	6,1	5,6	5,7	5,9	6,1	—	0,063
14,0	4,5	4,6	4,0	4,3	4,4	4,0	0,055
z	7,9	83,0	43,5	26,6	27,5	28,6	0,000

*Vergelijking van de gegevens over de electriciteitsgeleiding met de theorie.*

Ad. 1°. *De geldigheid van de regel van Matthiessen.*

We kunnen aan de hand van tabel III, 26 constateeren, dat de regel van MATTHIESSEN niet streng geldig is. Immers, ware dit wel het geval, zoo zouden de telkens in één horizontale rij vermelde getallen, onafhankelijk van  $z$  dezelfde moeten zijn. De getallen verlopen echter systematisch met de waarde van  $z$  \*). Daarmede vervalt tevens het begrip „ideale” weerstand in de gebruikelijke beteekenis; deze zou immers juist voorgesteld worden door de (constante) waarde van deze getallen. Zooals reeds in hoofdstuk I, § 12 geconstateerd werd, geeft de theorie geen waarborg, dat het begrip ideale weerstand in de gebruikelijke beteekenis zinvol is. Dit is van belang, daar hiermede tevens de vraag of de ideale elektrische weerstand evenredig is met  $T^5$  weer openstaat. Het is dan ook van het grootste belang deze wet te controleeren aan uiterst zuivere materialen. Om te kunnen nagaan, in hoeverre aan deze wet voldaan wordt, is een zuiver phenomenologische herdefinitie van het begrip „ideale weerstand” ingevoerd. De eenvoudigste wijze om de  $R/R_0$ -waarde tot  $z = 0$  te extrapoleeren, is wel die met behulp van de lineaire formule:

$$(R/R_0)_{id} = \frac{R/R_0 - (1 + \alpha)z}{1 - z} \quad (I)$$

waarin  $\alpha$  als een functie van de temperatuur beschouwd wordt en  $\alpha = 0$  voor  $T = 0$  °K. Voor  $\alpha = 0$  bij eindige temperaturen, gaat de formule over in die van MATTHIESSEN. Het is eenigszins willekeurig, dat in de noemer geen constante factor voor de  $z$  opgenomen werd. Belangrijk zal dit echter niet zijn, daar  $R/R_0 \ll 1$ . De waarden voor  $(R/R_0)_{id}$ , welke in tabel III, 27 gegeven zijn, zijn door toepassing van formule (I) verkregen. De waarden van  $\alpha$ ,

\*) Er moge nog op gewezen worden, dat de beteekenis van de restweerstand eenigszins onduidelijk geworden is, tengevolge van het minimum in de  $R$ - $T$  kromme. Van theoretische zijde bestaat voor het optreden van zoo'n minimum, hetgeen waarschijnlijk een gevolg is van kleine chemische verontreinigingen (zie H III § 6), in het geheel geen verklaring. Hier is deze kwestie echter van geen belang. De  $z$ -waarden werden niet voor het elektrische vormeffect gecorrigeerd.

waarmede gerekend werd, zijn in de laatste kolom vermeld. Dat deze waarden van  $R/R_{0,10}$  veel beter constant zijn, dan die welke men volgens de regel van MATTHIESSEN vindt (tabel III, 26), is

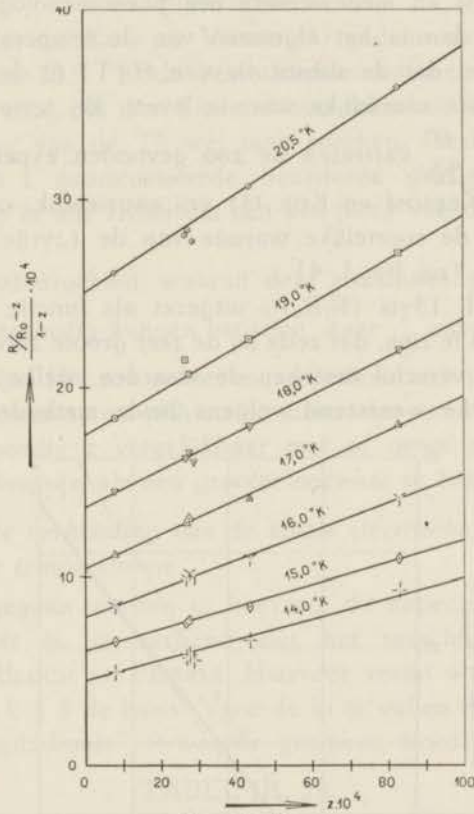


Fig. III, 12.

op zichzelf geen wonder, daar formule (I) een constante meer bevat dan de regel van MATTHIESSEN.

Indien men deze tabel en fig. III, 12 beschouwt, verkrijgt men de indruk, dat formule (I) althans een redelijke extrapolatiebasis kan vormen. In deze figuur duiden de volgetrokken lijnen de extrapolatie volgens formule (I) aan (met de constanten  $\alpha$ , uit tabel III, 27). De extrapolatie, zooals die volgens de regel van MATTHIESSEN zou dienen te geschieden, zou in deze figuur door *horizontale* lijnen worden voorgesteld.

Ad. 2°. De „ideale” elektrische weerstand en de  $T^5$ -wet.

Wanneer de temperatuurafhankelijkheid van de soortelijke warmte niet door de formule van DEBIJE wordt voorgesteld, definiëren KEESOM en medewerkers een fenomenologische waarde van  $\theta$ , welke dan in het algemeen van de temperatuur afhangt, door te eischen, dat de substitutie van  $\theta$  (T) in de formule van DEBIJE de juiste soortelijke warmte levert. Bij temperaturen vergelijkbaar met  $\frac{\theta}{20}$  variëren de zoo gevonden experimenteele  $\theta$ -waarden van KEESOM en KOK <sup>14)</sup> vrij aanzienlijk, ook nadat een correctie voor de soortelijke warmte van de („vrije”) electronen aangebracht is (zie fig. I, 4).

In figuur III, 13 is  $(R/R_0)_{id}$  uitgezet als functie van  $T^5$ . Uit figuur III, 12 is te zien, dat zelfs bij de zeer groote zuiverheid, welke Ag 1 had, het verschil tusschen de waarden, welke men voor de ideale elektrische weerstand volgens beide methoden vindt, niet

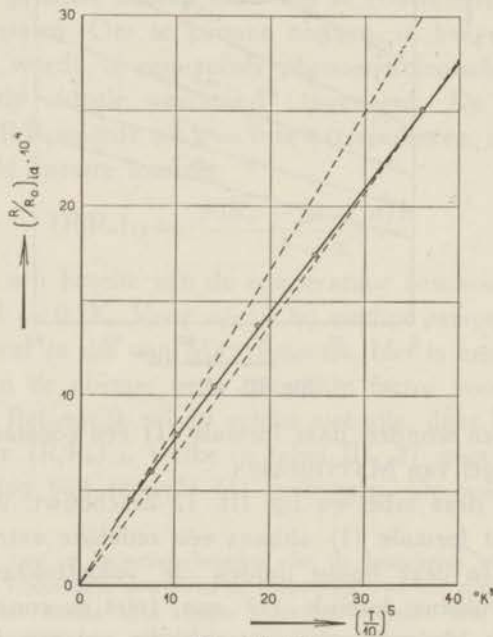


Fig. III, 13.

onbelangrijk is \*). De „ideale”  $R/R_0$ -waarden, geëxtrapoléerd vol-

\*) Tot nog toe was de restweerstand van het zuiverste materiaal, waarvan nauwkeurige metingen van de elektrische weerstand gedaan waren,  $28,6 \cdot 10^{-4}$  of  $3\frac{1}{2}$  maal grooter.



gens formule I variëren sterker met de temperatuur, dan de oorspronkelijke. Indien men de temperatuurafhankelijkheid wil beschrijven door een wet van de vorm

$$R/R_0 = AT^n,$$

zoals b.v. door DE HAAS en VOOGD<sup>13)</sup> gedaan werd, vindt men tusschen 14 en 20,5 °K de beste aansluiting met  $n = 4,6$  à  $4,7$ . Het komt mij voor, dat men hier niet met zekerheid van een essentiële afwijking van de  $T^5$  wet mag spreken. Gezien de in § 6 van hoofdstuk I gediscussieerde benaderde geldigheid van de DEBIJE wet, is er alle reden om een afwijking van deze grootte te verwachten.

Het temperatuurgebied, waaruit deze conclusies getrokken zijn, zou men als ongunstig kunnen betitelen, daar  $\frac{T}{\Theta}$  onvoldoende klein t.o.v. 1 zou zijn. Dit zou echter mijns inziens niet juist zijn, daar voor lagere temperaturen, althans bij materialen van de beschouwde zuiverheid, spoedig z vergelijkbaar met of groot t.o.v.  $(R/R_0)_{14}$  zou worden, hetgeen als een grooter bezwaar te beschouwen is.

Ad. 3°. *De verhouding van de ideale elektrische weerstand bij hoge en lage temperaturen.*

Nu zal nagegaan worden in hoeverre dit experimenteele materiaal bruikbaar is, in verband met het verschil tusschen de theoriën van BLOCH en PEIERLS. Hiervoor vormt weer formule 3a uit hoofdstuk I, § 8 de basis. Voor de in te vullen  $\Theta$ -waarde moet weer de „longitudinale”  $\Theta$ -waarde genomen worden. Uit de ge-

TABEL III, 28.

Aangenomen $\kappa = 0,38$ $\Theta = 220$	$T = \frac{\Theta}{10}$	$T = \frac{\Theta}{15}$	$T = \frac{\Theta}{20}$
1/100 $\Theta_{th}$	2,07	2,27	2,11
1/100 $\Theta_{el}$	2,27	2,17	—
1/100 $\Theta_{long}$	4,1	4,1 <sup>5</sup>	4,2
$\Theta_{el}/\Theta_{long}$	0,56	0,22	—
$\Theta_{el}/\Theta_{th}$	1,10	1,03	—

gevens over de soortelijke warmte en de waarde van de Poissonconstante (0,38) vindt men  $\Theta_{\text{long}} = 415 \text{ }^\circ\text{K}$ .

Voor de thermische waarde van  $\Theta$  kan men  $220 \text{ }^\circ\text{K}$  nemen; men moet echter een speling van 5% naar beide zijden toelaten. In tabel III, 28, welke geheel analoog is aan tabel III, 13 worden de elektrische, de thermische en longitudinale waarden van  $\Theta$  met elkander vergeleken.

Uit deze tabel blijkt, dat de met behulp van formule (3a) (hoofdstuk I) gedefinieerde  $\Theta_{e1}$  kleiner is dan  $\Theta_{\text{long}}$ . Dit is aequivalent met

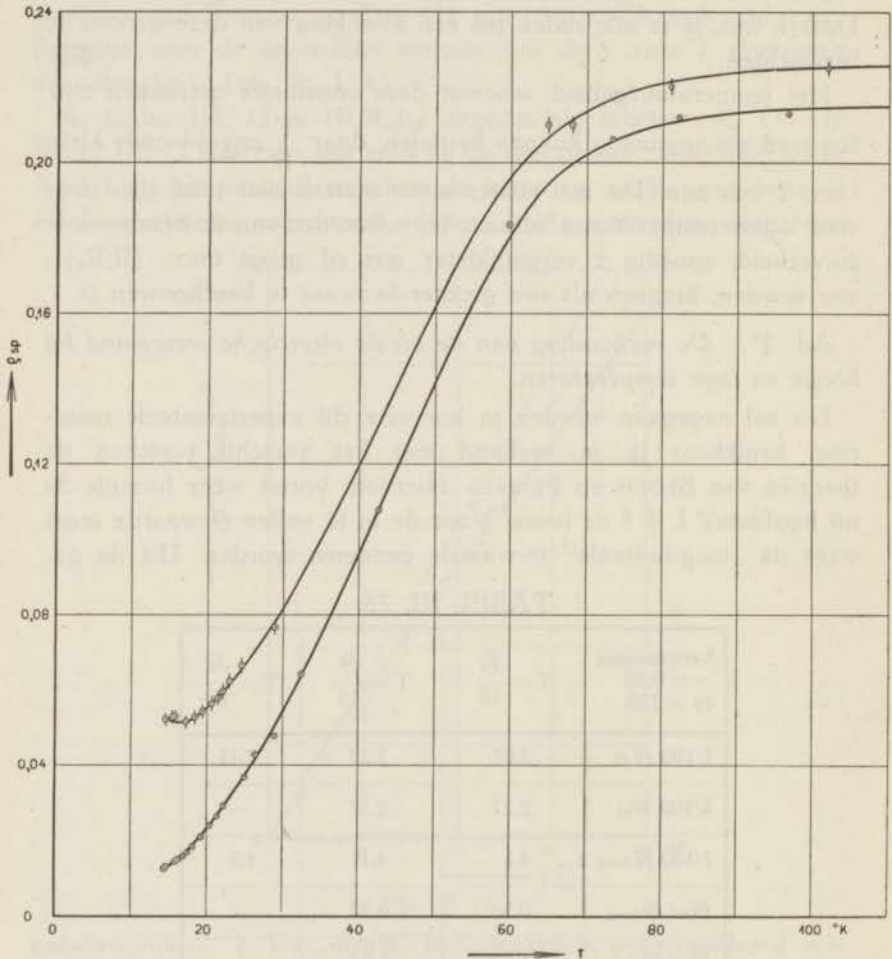


Fig. III, 14.

een minder sterke daling van de weerstand met de temperatuur dan men volgens de theorie van BLOCH zou moeten verwachten. In PEIERLS' theorie verwacht men juist een *sterkere daling* van R met T.

*De resultaten van de metingen van de warmte weerstand.*

Van de zelfde staafjes, welke hiervoor met de namen Ag 1 en Ag 2 aangeduid werden, werd de warmte weerstand bepaald. De vormfactor werd uit de elektrische weerstand bij 0 °C afgeleid.  $R_{0,sp}$  werd daarbij gelijk  $1,515 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$  genomen.

De resultaten van de warmtegeleidingsmetingen aan Ag 1 resp. Ag 2 bij waterstof temperaturen verricht, worden samengevat in tabel III, 29, resp. III, 31. De overeenkomstige gegevens bij zuurstof temperaturen verkregen, vindt men resp. in tabel III, 30 en III, 32. Figuur III, 14 geeft een grafisch overzicht van alle resultaten. In fig. III, 15 is  $\varrho_{sp}$  in het belangrijkste gebied op grotere schaal als functie van T uitgezet. In tabel III, 33 zijn een serie waarden van  $\varrho_{sp}$  bij afgeronde temperaturen vermeld. Zij werden door grafisch interpoleren verkregen. In de vierde

Ag 1

TABEL III, 29.

T in °K	$\varrho_{sp}$ in Watt. <sup>-1</sup> cm. °K	$\lambda_{sp}$ in cal. °K <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>	$\Delta T$ in °K
42,7	0,1077	2,22	40
32,5	0,0643	3,73	26
29,0	0,0478	4,99	12,5
26,5	0,0430	5,54	7,7
25,1	0,0369	6,47	5,9
22,32	0,0293	8,15	2,0
21,52	0,0265	8,98	1,04
20,55	0,0239	9,99	0,94
19,39	0,0210	11,4	0,82
18,26	0,0185	12,9	0,72
17,49	0,0170	14,1	0,66
16,96	0,0161	14,8	0,63
16,32	0,0151	15,8	0,59
15,89	0,0144	16,6	0,56
14,65	0,0132	18,1	0,19
14,40	0,0127	19,1	0,18

Ag 1

TABEL III, 30.

T in °K	$\varrho_{sp}$ in Watt. <sup>-1</sup> cm. °K	$\lambda_{sp}$ in cal. °K <sup>-1</sup> cm. <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>	$\Delta T$ in °K
96,88	0,213	1,12 <sup>3</sup>	10,35
82,29	0,212	1,12 <sup>8</sup>	5,79
73,70	0,206	1,15 <sup>9</sup>	5,62
67,92	0,199	1,20 <sup>2</sup>	5,43
59,80	0,183 <sup>5</sup>	1,30 <sup>4</sup>	5,53

kolom is het verschil in specifieke warmteweerstand voor Ag 2 en Ag 1 vermeld, terwijl de vijfde kolom de uit de elektrische gegevens berekende waarden van  $(\zeta/LT)_2 - (\zeta/LT)_1$  bevat. Hier voor zagen wij reeds, dat voor zilver de MATTHIESSEN-regel niet streng geldig is. We mogen dus ook niet verwachten, dat

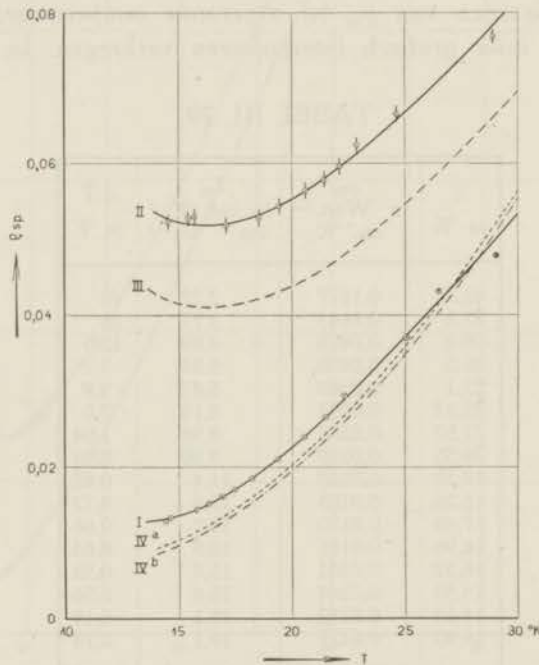


Fig. III, 15.

$(\varrho_{sp})_2 - (\varrho_{sp})_1 = (\zeta/LT)_2 - (\zeta/LT)_1$  zou zijn. Voordat we ertoe over kunnen gaan de evenredigheid van de warmteweerstand van het zuivere materiaal (de z.g. ideale warmteweerstand) met de theorie te vergelijken, zullen we allereerst weer moeten nagaan, hoe we de daartoe benodigde gegevens uit de meting aan onzuivere materialen kunnen afleiden. In de zesde kolom van tabel III, 33 is te zien, dat  $\Delta \varrho_{sp}$  groter en wel  $\sim 25\%$  bij  $14^\circ$  en  $\sim 45\%$  bij  $22^\circ\text{K}$  het interessantste gebied.

Ag 2

TABEL III, 31.

T in $^\circ\text{K}$	$\varrho_{sp}$ in $\text{Watt}^{-1}$ $\text{cm. } ^\circ\text{K}$	$\lambda_{sp}$ in $\text{cal. } ^\circ\text{K}^{-1}$ $\text{cm.}^{-1} \text{sec}^{-1}$	$\Delta T$ in $^\circ\text{K}$
28,90	0,0768	1,30	14,2
24,66	0,0665	1,51	6,9
22,94	0,0624	1,60	4,0
22,15	0,0596	1,68	2,7
21,49	0,0579	1,72	1,7
20,69	0,0564	1,77	0,4
19,52	0,0544	1,83	1,6
18,56	0,0528	1,87	1,5
17,14	0,0517	1,93	0,8
15,73	0,0530	1,88	0,8
15,46	0,0528	1,89	1,5
14,58	0,0523	1,91	0,4

Ag 2

TABEL III, 32.

T in $^\circ\text{K}$	$\varrho_{sp}$ in $\text{Watt}^{-1} \text{cm } ^\circ\text{K}$	$\lambda_{sp}$ in $\text{cal.}$ $^\circ\text{K}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{sec}^{-1}$	$\Delta T$ in $^\circ\text{K}$
102,0	0,225	0,444	40,6
81,3	0,220	0,454	5,3
74,2	0,217	0,460	5,2
68,2	0,210	0,477	5,0
65,0	0,210	0,477	0,5

TABEL III, 33.

T in °K	$\varrho_{sp. Ag 1}$	$\varrho_{sp. Ag 2}$	$\Delta \varrho_{sp}$	$\Delta \zeta/LT$	$\beta = \frac{\Delta \varrho_{sp}}{\Delta \zeta/LT} - 1$	$(\zeta/LT)_{Ag 1}$	$\varrho_{id. I}$	$\varrho_{id. II}$
100	0.215	0.224	0.009	0.0047	—	0.0005	0.215	0.215
80	0.209	0.220	0.011	0.0059	—	0.0006	0.208	0.208
65	0.194	0.205	0.011	1.0072	—	0.0007	0.193	0.193
50	0.143	(0.156)	0.012	0.0094	—	0.0009	0.142	0.142
40	0.106	(0.120)	0.014	0.0118	—	0.0011	0.105	0.105
30	0.057	0.082	0.025	0.0157	0.6	0.0015	0.056	0.055
25	0.0375	0.068	0.0305	0.0188	0.57	0.0018	0.0357	0.0346
22.5	0.0293	0.0605	0.0312	0.0209	0.47	0.0020	0.0273	0.0264
20	0.0225	0.0551	0.0326	0.0235	0.37	0.0022	0.0203	0.0195
19	0.0202	0.0534	0.0332	0.0247	0.33	0.0023	0.0179	0.0171
18	0.0181	0.0524	0.0343	0.0261	0.31	0.0025	0.0156	0.0148
17	0.0160	0.0516	0.0356	0.0277	0.28	0.0026	0.0134	0.0127
16	0.0145	0.0516	0.0371	0.0294	0.25	0.0028	0.0117	0.0110
15	0.0134	0.0524	0.0390	0.0313	0.23	0.0030	0.0104	0.0097
14	0.0125	0.054 <sup>5</sup>	0.042 <sup>0</sup>	0.0336	0.23	0.0032	0.0093	0.0085

We kunnen nu een aan formule (I) analoge phenomenologische lineaire extrapolatieformule voor  $\varrho$  construeeren:

$$\varrho = \varrho_{id} + (1 + \beta) \zeta/LT \quad (II)$$

Hierin is  $\beta$  dus een directe maat voor de afwijking van de WIEDE-MANN-FRANZ-regel (term van NORDHEIM), toegepast op de verontreinigingen.  $\beta$  hangt van de temperatuur af.

De extrapolatie van  $\varrho_{Ag 1}$  tot  $\varrho_{id}$  wordt nog merkbaar door de waarde van  $\beta$  beïnvloed, ondanks de groote zuiverheid van deze weerstand. De 7de kolom bevat de  $\zeta/LT$ -termen voor Ag 1. De achtste en negende kolom bevatten de geëxtrapoleerde waarden van  $\varrho_{id}$  respectievelijk berekend met  $\beta = 0$  en met de waarden van  $\beta$  vermeld in de zesde kolom. Het verschil tusschen deze waarden van  $\varrho_{id}$  voor één temperatuur bedraagt maximaal 10 %.

*b. De „ideale” warmte weerstand en de  $T^2$ -wet.*

Uit het voorafgaande valt af te leiden, dat men uiterst voorzichtig moet zijn met het trekken van conclusies over de temperatuurafhankelijkheid van de warmte weerstand van zuivere metalen uit de gegevens over onzuivere materialen. Het is daartoe steeds gewenscht metingen aan uiterst zuivere materialen te verrichten. De

geldigheid van de  $T^2$ -wet voor de „ideale” warmteweerstand is in tabel III, 34 en in fig. III, 16 aan een nader onderzoek onder-

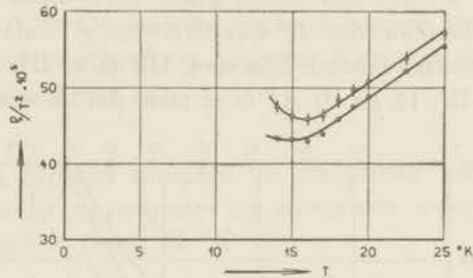


Fig. III, 16.

worpen. In tabel III, 34 zijn de waarden van  $q_{1d}/T^2$  opgegeven, zooals die op de hiervoor aangegeven wijze volgens beide extrapolatiemethoden uit de gegevens over het zuiverste zilver verkregen worden.

Zij zijn respectievelijk aangegeven met  $q_1/T^2$  ( $\beta = 0$ ) en  $q_{11}/T^2$  (zie voor waarden van  $\beta$  tabel III, 33). In fig. III, 16 zijn de hiermede overeenkomende punten resp. aangeduid met  $\circ$  en  $\circ$ .

Aan de waarden  $q_{11}/T^2$  is mijns inziens meer waarde te hechten dan aan de waarden  $q_1/T^2$ . Hoewel het temperatuurgebied, waarin de metingen van  $q$  verricht werden, hier ongeveer het zelfde is als

TABEL III, 34.

T	$q_1/T^2 \cdot 10^7$	$q_{11}/T^2 \cdot 10^7$
25	571	554
22,5	539	521
20	508	488
19	496	474
18	482	457
17	464	439
16	457	430
15	462	431
14	475	433

in de metingen aan lood en tin, is dit, tengevolge van de veel hogere  $\Theta$ -waarde van zilver in dit geval gunstiger voor een vergelijking met de theorie. De waarden tusschen 14 en 17 °K suggereren, dat de  $T^2$ -wet niet slecht geldt. Men diene hierbij echter in het oog te houden, dat de waarden van  $\varrho/T^2$  dan bij hogere temperaturen zouden moeten *afnemen*. Uit tabel III, 34 zoowel als uit de figuren III, 16 en III, 17 is te zien, dat de afwijkingen hier

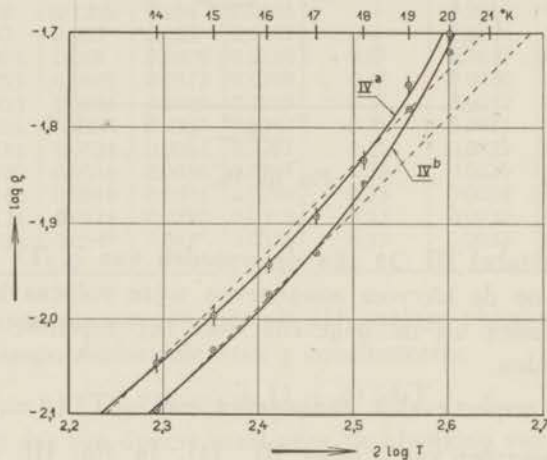


Fig. III, 17.

grooter zijn dan de variatie van  $\Theta$  in het beschouwde gebied (17—25 °K), die slechts 4 à 5 % bedraagt. Het komt mij voor, dat deze stijging van de waarde van  $\varrho/T^2$  bij hogere temperaturen, welke onafhankelijk van de gevolgde extrapolatiemethode bestaat, vrij slecht met de theorie vereenigbaar is. Indien men de waarnemingen wil beschrijven met een formule van de vorm  $\varrho = C T^n$ , kan dit niet op bevredigende wijze geschieden. Dit is te zien uit fig. III, 17 waar  $\log \varrho$  als functie van  $\log T$  uitgezet is. De lijnen onder 45° met de horizontale as geven het verloop aan, dat de kromme zou moeten hebben, indien de  $T^2$ -wet geldig was.

c. *De verhouding van de warmteweerstand bij hooge resp. lage temperaturen (form. 9a hoofdstuk I).*

Het heeft, gezien het bovenstaande, niet zeer veel zin de relatie van BREMMER toe te passen. Doet men dit met een waarde van



$\varrho/T^2 = 4,40 \cdot 10^{-5}$  en een waarde van  $\Theta_{\text{long}} = 420$  °K, dan vindt men voor het aantal vrije electronen 2. Voor  $T \gg \Theta$  werd hierbij  $\varrho = 0,24$  Watt<sup>-1</sup> cm °K aangenomen. Wanneer men i.p.v.  $\Theta_{\text{long}}$  de minder verantwoorde waarde  $\Theta_{\text{th}} = 220$  invult, vindt men voor  $\gamma$  de waarde 0,25. De waarde, welke  $\gamma$  volgens gegevens uit geheel andere proeven heeft, is ongeveer 1 en ligt dus tusschen de hier gevonden waarden in.

*Is er eenig verband tusschen de „te groote” invloed der verontreinigingen op de warmte- en elektrische weerstand bij temperaturen tusschen 14 en 20 °K.*

Uit het voorgaande blijkt, dat de invloed der verontreinigingen bij hooger wordende temperatuur (althans tot 20 °K), zoowel op de elektrische als op de warmte weerstand steeds grooter is, dan men uit de grootte van de restweerstand zou afleiden. De vraag doet zich nu voor of er tusschen deze „extra” bijdragen tot de elektrische resp. warmte weerstand eenig verband bestaat.

De mogelijkheid bestaat, dat het zinvol is deze bijdragen op te vatten als:

- a. Het resultaat van de gezamenlijke invloed van de verontreinigingen en de temperatuur op  $R_{\text{id}}$  resp.  $\varrho_{\text{id}}$ .
- b. Het resultaat van de invloed van de temperatuur op de verontreinigingsterm.

Indien men uitsluitend het electrisch of het warmtegeleidingsvermogen beschouwd, kan men aan deze onderscheiding geen zin toekennen. Wel echter, indien men deze gegevens (eventueel met nog andere) combineert.

De volgende mogelijkheden werden onderzocht:

1° De elastische eigenschappen van het metaal worden door de verontreinigingen beïnvloed; d.w.z. men kan  $\Theta$  beschouwen als een functie van  $z$  (en  $T$ ). Doet men dit, dan kan men met de eenvoudige onderstelling, dat  $\frac{d\Theta}{dz}$  uitsluitend een functie van de temperatuur is, een aanzienlijke verbetering in de beschrijving van de experimenteele gegevens over de elektrische weerstand bereiken.

Ware het zoo, dat men met dezelfde  $\Theta(z, T)$  de moeilijkheden in de beschrijving van het experimenteele materiaal over de warmtegeleiding kon elimineeren, dan zou ik geneigd zijn deze afwijkingen op te vatten als een variatie van de  $R_{id}$  resp.  $\varrho_{id}$  met de verontreiniging. Een dergelijk resultaat bereikt men echter niet. Men kan dit als volgt inzien:  $R$  hangt sterker van  $\Theta$  af dan  $\varrho$ ; de onverwachte afwijkingen zijn echter bij de  $R$  kleiner dan bij de  $\varrho$ .

2°. Wanneer de beide „extra bijdragen” aan de wet van NORDHEIM ( $\zeta/LT$ ) met  $L = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2}$  zouden voldoen, dan zou ik geneigd zijn de afwijkingen aan de verontreinigingsterm toe te voegen, d.w.z. wanneer

$$\frac{R_T - R_{id, T} - z}{(\varrho_T - \varrho_{id, T} - \zeta/LT) \cdot T} = L = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} \quad (*)$$

het blijkt echter dat dit uit den aard niet zeer nauwkeurig bekende quotient aanzienlijk kleiner is dan deze waarde.

3°. Ook bestaat de mogelijkheid, dat dit quotient dezelfde waarde heeft als die voor het zuivere materiaal, de waarde  $\frac{R_{id}}{\varrho_{id} \cdot T}$  dus, welke we hiervoor met de naam WIEDEMANN-FRANZ getal aanduiden ( $L_T$ ). In tabel III, 35 is te zien, dat de gegevens deze mogelijkheid niet weerleggen. In verband met de vorm, waarin de gegevens met behulp van de fenomenologische (lineaire) formules verzameld werden, is het gewenscht formule (\*) te schrijven als

$$L_{ntw} = \frac{\left\{ \frac{d(R/R_o)}{dz} - 1 \right\}}{\left\{ \frac{d\varrho}{d(\zeta/LT)} - 1 \right\}} \zeta/LT \cdot T = \frac{\alpha \cdot z \cdot R_{o, sp}}{\beta \cdot \zeta/LT \cdot T} \quad (III)$$

Ter vergelijking zijn in de vijfde kolom van tabel III, 35 de „ideale” WIEDEMANN-FRANZ getallen opgegeven. (Voor een analoge beschrijvingswijze zie § 7 over platina).

TABEL III, 35.

T	$\frac{d(R/R_0)}{dz} - 1$	$\frac{d\varrho}{d(\zeta/LT)}$	L <sub>afw.</sub> · 10 <sup>8</sup>	L <sub>id.</sub> · 10 <sup>8</sup>
20,5	0,114	0,38	0,8 <sup>5</sup>	0,90
17,0	0,087	0,28	0,8 <sup>5</sup>	0,74
14,0	0,055	0,23	0,5 <sup>8</sup>	0,56

## § 6. Goud.

*Kubisch vlakgecentreerd.*

$$R_{0, sp} = 2,21 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}; \Theta_{th} = 175; \kappa = 0,375;$$

$$\varrho_{0, sp} = 0,34.$$

*Materiaal, enz.*

Van dit materiaal werden twee weerstanden op hun electriciteits- en warmtegeleidingsvermogen onderzocht. Zij werden Au 1 en Au 2 genoemd. Het zuiverste goud, dat ter beschikking stond, was afkomstig van de firma HERAEUS. Het was in draadvorm aanwezig. Beide weerstanden werden uit dit materiaal vervaardigd. De warmtegeleidingsmetingen geschieden dan ook volgens de methode van JAEGER en DIESSELHORST. De electricische weerstanden werden hierbij tegelijk gevonden. De gegevens over deze draden zijn in tabel III, 35a, verzameld.

Deze draden werden uitsluitend in het waterstof gebied op hun warmte- en electriciteitsgeleidingsvermogen onderzocht.

TABEL III, 35a.

Draad No.	lengte in cm	diameter in cm	R <sub>0</sub> in Ω	z	warmte behandeling
Au 1	50	0,015	0,6217 <sup>4</sup>	34,4	2 uur op 480 °C ongetemperd.
Au 2	30	0,015	0,3771	136,7	

*De resultaten der warmte- en electriciteitsgeleidingsmetingen aan Au 1 en Au 2.*

In de tabellen III, 36 resp. III, 37 zijn de resultaten over de warmte- en electriciteitsmetingen van Au 1 resp. Au 2 weergegeven.

De in de vierde kolom van tabel III, 36 vermelde waarden van  $\zeta/LT$ , werden berekend met de theoretische waarde van  $L = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2}$ . De in de vijfde kolom vermelde  $\varrho_{1d}$  is gedefinieerd als  $\varrho - \zeta/LT$ . De  $\varrho_{2, \text{ber}}$  in de vierde kolom van tabel III, 37 stelt de waarde voor, welke men voor  $\varrho_2$  vindt volgens  $\varrho_2 - \varrho_1 = \frac{\zeta_2 - \zeta_1}{LT}$

Au 1

TABEL III, 36.

T in °K	$\varrho_{sp}$ in Watt. <sup>-1</sup> cm. °K	$R/R_0 \cdot 10^4$	$\zeta/LT$ in Watt. <sup>-1</sup> cm. °K	$\varrho_{1d}$ in Watt. <sup>-1</sup> cm. °K	$\varrho_{1d}/T^2 \cdot 10^4$ in Watt. <sup>-1</sup> cm. °K <sup>-1</sup>
20.43	0.0774	99.60	0.0155	0.0619	1.48
18.23	0.0655	75.37	0.0173	0.0482	1.45
17.38	0.0620	67.67	0.0188	0.0432	1.44
16.32	0.0586	59.64	0.0194	0.0392	1.48
15.18	0.0565	52.40	0.0202	0.0363	1.57
14.13	0.0553	47.20	0.0224	0.0328	1.64

Au 2

TABEL III, 37.

T in °K	$\varrho_{2, sp}$ in Watt. <sup>-1</sup> cm. °K	$R/R_0 \cdot 10^4$	$\varrho_{2, \text{ber}}$ in Watt. <sup>-1</sup> cm. °K
20.41	0.127	210.8	0.1233
18.21 <sup>5</sup>	0.124	185.4	0.1169
17.36 <sup>5</sup>	0.123	177.4	0.1160
16.61	0.119	172.1	0.1159
15.37	0.117	162.4	0.1178
14.23	0.118	156.0	0.1213

In fig. III, 23 is  $\varrho$  voor beide weerstanden als functie van de absolute temperatuur uitgezet. De kromme I en II zijn resp. gelegd door de resultaten betreffende Au 1 en Au 2. Kromme III geeft de op grond van  $\varrho_2 = \varrho_1 + \frac{\zeta_2 - \zeta_1}{LT}$  voor Au 2 berekende waarde. Kromme IV geeft de op analoge wijze berekende ideale weerstand weer. De punten, welke met  $\times$  aangeduid zijn, zijn van GRÜNEISSEN en GOENS<sup>15)</sup> ( $\varrho_{1d}$ ) voor zeer zuiver goud afkomstig. De overeenstemming is zeer bevredigend, zooals men ziet.



TABEL III, 38.

Auteur	No.	$\frac{\rho_{id}}{(T = 20,4)}$	$z \cdot 10^4$
Grüneisen en Goens	Au 12	0,062	3
" " "	Au 13	0,61 <sup>5</sup>	6
" " "	Au 14	0,060	12
v. d. Leeden	Au 1	0,062	34 <sup>5</sup>

*De resultaten van anderen over de elektrische weerstand van goud.*

De temperatuurafhankelijkheid van de elektrische weerstand van goud is bij lage temperaturen door verschillende experimentatoren onderzocht. De resultaten in het waterstofgebied geven ten opzichte van de reeds bij zilver beschrevene geen nieuwe gezichtspunten, weshalve hier volstaan zal worden met literatuurverwijzingen. <sup>16)</sup>

Een uitgebreid onderzoek over de abnormale temperatuurafhankelijkheid van goud weerstanden werd door DE HAAS en v. D. BERG verricht. Hun resultaten zullen hier kort worden samengevat; een numerieke beschrijvingswijze zal gegeven worden.

Bij lagere temperaturen vertoont de weerstand van (onzuiver) goud een minimum in de R-T kromme. Daar er geen theoretische gronden voor zoo'n minimum bij deze temperaturen voor een goede geleider als goud bestaan, zal hier een overzicht gegeven worden van de wijze, waarop de resultaten numeriek beschreven kunnen worden. De vergelijking van de resultaten der te geven formules met de experimenteele gegevens zal kortheidshalve slechts voor enkele gevallen gegeven worden en wel in de vorm van grafieken.

De bewering luidt als volgt:

De elektrische weerstand  $R(T)$ , van een willekeurige goudweerstand wordt tusschen 0 en 12 °K als functie van de temperatuur voorgesteld door:

$$\frac{R(T)}{R_0} = \frac{R_{id}(T)}{R_0} + z_{eh} + \frac{C z_{eh}}{\sqrt{T}} + z_{ph}$$



Hierin is  $R_{id}(T)$  één en dezelfde functie van  $T$  voor alle weerstanden,  $z_{ch}$  is de restweerstand van een goed getemperde weerstand van het beschouwde materiaal.  $C$  is ongeveer een constante voor alle materialen.  $z_{ph}$  is het verschil in restweerstand tussen een ongetemperde en een getemperde draad van een zelfde materiaal. In de figuren III, 18, 19 en 20 is te zien hoe goed de

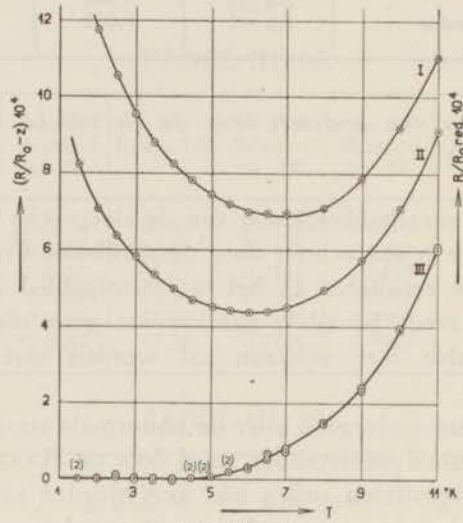


Fig. III, 18.

verkregen resultaten door de hierboven gegeven formule worden voorgesteld. In fig. III, 18 is  $R/R_0 - z$  voor de weerstanden Au 3

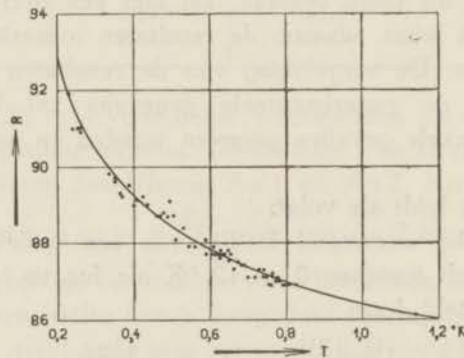


Fig. III, 19.

en Au 5 (resp. kromme I en II) als functie van de temperatuur uitgezet. De gegevens voor deze figuur werden ontleend aan metingen van DE HAAS en v. D. BERG.<sup>17)</sup> De restweerstand van deze weerstanden bedroegen achtereenvolgens  $214,2 \cdot 10^{-4}$  en  $96,5 \cdot 10^{-4}$ . Kromme III geeft het resultaat na het aftrekken van

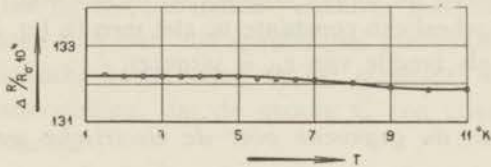


Fig. III, 20.

termen van de vorm  $A T^{-1/2}$  voor beide weerstanden. De bij de punten geplaatste (2) duidt op twee samenvallende waarden. De

A's werden zoo gekozen, dat  $\left\{ \frac{d(R/R_0)}{dT} \right\}_{T=0}$  na het aftrekken

van deze termen voor elk der weerstanden nul werd.

In fig. III, 19 ziet men, dat de gegeven formule ook beneden  $1^\circ\text{K}$  tot een kromme leidt, welke bevredigend bij de meetresultaten aansluit. De gegevens voor deze figuur zijn afkomstig van

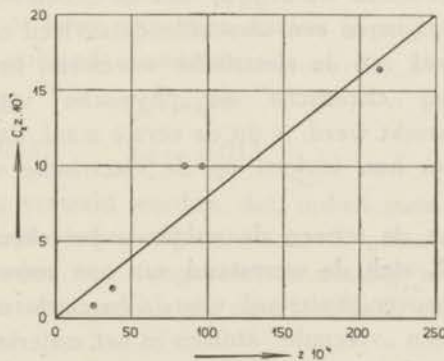


Fig. III, 21.

metingen, welke DE HAAS, CASIMIR en v. D. BERG<sup>18)</sup> verrichten met behulp van het demagnetisatieapparaat. Slechts de punten, voor welke het thermisch evenwicht „gunstig” bleek (zie hun

publicatie) zijn in de figuur opgenomen. De getrokken kromme beantwoordt aan de op pag. 139 gegeven formule. De constanten  $z_{eh}$  en  $C$  werden aangepast ( $z_{ph} = 0$ ).

In fig. III, 20 is zeer duidelijk te zien, dat het verschil in  $R/R_0$  waarde voor een ongetemperde en een getemperde weerstand zeer goed door een constante voorgesteld kan worden. \*) Men houde de schaal, waarop de figuur uitgezet is, in het oog.

Dat  $C$  niet geheel een constante is, ziet men in fig. III, 21, waar  $A$  of „ $C z_{eh}$ ” als functie van  $z_{eh}$  is uitgezet.

*Discussie van de gegevens over de elektrische weerstand van goud.*

De eigen resultaten geven tot geenerlei nieuwe gezichtspunten aanleiding. De hierboven in het kort vermelde resultaten van DE HAAS en v. D. BERG over het minimum in de  $R/R_0 - T$  kromme moge hier nog kort gediscussieerd worden.

De hierboven gegeven formule beschrijft de resultaten met redelijke nauwkeurigheid. Welke voorstelling kan men hieraan verbinden? Uit de figuren III, 18 en III, 20 blijkt, dat het essentieel verschil maakt of de restweerstand afkomstig is van de onzuiverheid van het uitgangsmateriaal of van de vermindering van de onzuiverheid door de thermische behandeling. Bij gebrek aan een betere term kunnen we zeggen, dat de „chemische” en „fysische” verontreinigingen een verschillende invloed op de temperatuurafhankelijkheid van de elektrische weerstand hebben. Hoewel de onderscheiding „chemische” en „fysische” verontreinigingen reeds eerder gebruikt werd, is dit de eerste maal, dat op een frappant verschil van hun invloed op de elektrische weerstand gewezen wordt.

Ik zou nu aan de termen de volgende beteekenis willen toekennen:  $R(T)/R_0$  stelt de weerstand van een zoowel „chemisch” als „fysisch” zuiver materiaal voor. Chemisch zuiver wil dan zeggen, dat er geen „vreemde” atomen in het materiaal voorkomen. Fysisch zuiver wil zeggen, dat er geen opbouwfouten en daar-

---

\* Weerstanden  $Au_{10}^*$  en  $Au_{10}$  van deze auteurs. Het is één en dezelfde draad en wel resp. voor en na het temperen.



mede verbonden deformaties (en spanningen) in het materiaal voorkomen.

$\frac{C z_{ch}}{T}$  stelt de directe invloed van de „vreemde” atomen op de  $R/R_0$  voor.

De term  $z_{ch}$  vindt zijn verklaring waarschijnlijk in hoofdzaak in het feit, dat het bij een „chemisch” onzuiver materiaal niet mogelijk zal zijn door temperen alle spanningen (deformaties) door een geschikte thermische behandeling uit het materiaal te verwijderen.

Aan de onderstelling, dat de groote  $C$  een constante is, zou voldaan zijn, indien

- 1°. de samenstelling der chemische verontreiniging voor alle beschouwde materialen dezelfde is.
- 2°. de toename van de  $A$ , ( $C z_{ch}$ ), evenredig is met het totaal aantal vreemde atomen.
- 3°. de toename van de spanningen (en van hun invloed op de  $R/R_0$ ) evenredig is met het aantal vreemde atomen.

De term  $z_{ph}$  stelt de invloed van die roosterdeformaties voor, welke door het temperen verwijderd kunnen worden. De grootte, welke  $z_{ph}$  heeft, hangt dus zeker van de bewerking van het materiaal af. Ter toelichting van de onderstelling, dat de hoeveelheid der na het temperen in het materiaal aanwezige spanning afhangt van de „chemische” zuiverheid (of beter  $z_{ch}$ ) moge nog vermeld worden, dat voor twee getrokken draden (I en II, diameter beide 0,15 mm) de volgende combinaties  $z_{ch} - z_{ph}$  gevonden werden.

$$\text{I: } z_{ch} = 0,022 \quad z_{ph} = 0,48.$$

$$\text{II: } z_{ch} = 0,0028 \quad z_{ph} = 0,013.$$

Er moge nog vermeld worden, dat, indien men aan een dergelijke formule met (ongeveer) constante  $C$  geloof hecht, er voor getemperde draden een (ongeveer) éénduidig verband tusschen ( $R/R_0$ ) en  $T$  ontstaat, zooals dit door DE HAAS en v. D. BERG gevonden werd.

In fig. III, 21 is  $C z_{ch}$  als functie van  $z_{ch}$  uitgezet. Uit deze figuur ziet men, dat  $C z_{ch}$  toeneemt met  $z_{ch}$ . Dat  $C$  geen constante is, kan men gerust aan de inconstantheid van de samenstelling der verontreinigingen toeschrijven. Berekent men uit de formule het

verband, dat er tusschen  $(R/R_o)_{\min}$  en  $T$  bestaat onder gebruikmaking van de waarde van  $C$ , welke aan de in fig. III, 21 getrokken rechte beantwoordt, dan vindt men de in fig. III, 22 aangegeven onderbroken lijn. De horizontale strepen: |——| geven de experimenteele waarde van de minima.

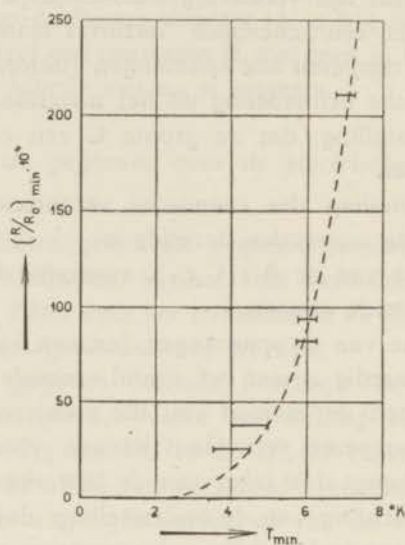


Fig. 22

Aan de vele ten deele niet noodzakelijke onderstellingen wil ik er nog één toevoegen, n.l. deze, dat er enige grond is om aan te nemen, dat het bestanddeel der verontreiniging, dat het minimum veroorzaakt, zilver is. De eenigszins vage gronden hiervoor zijn:

- 1°. Het zou eenigermate begrijpelijker maken, waarom het minimum slechts bij goud en zilver gevonden wordt. De invloed zou dat n.l. wederkeerig zijn. Of de ongeveer gelijke FERMI energieën van deze materialen hierbij een rol zou kunnen spelen, kan ik niet beslissen.
- 2°. Opzettelijke verontreiniging van goud met zilver gaf, zooals metingen van GIAUQUE, STOUT en CLARK<sup>19)</sup> aantoonen, een zeer duidelijk minimum bij relatief hoge temperaturen.

In het voorgaande werd bij herhaling over de eigenschappen van „getemperde” gouddraden gesproken. Het ware wellicht

wenschelijk geweest hier „goed getemperde” draden te schrijven. Over het temperproces moge dienaangaande nog een enkele opmerking worden gemaakt. Waarschijnlijk beantwoordt dit proces ongeveer aan het volgende mechanisme. De verhooging van de temperatuur tot een bepaalde waarde maakt, dat de roostertrillingen voldoende energie bezitten om de deformaties in het rooster sterk te verminderen door relatieve verplaatsing van de atomen, welke zich op zulke gestoorde plaatsen bevinden. Niet alle atomen zullen daarbij een hun toekomstige plaats kunnen innemen, daar het verplaatsen van sommigen zooveel energie zou kosten, dat het onwaarschijnlijk is, dat deze in korten tijd als Brownsche bewegingsenergie bereikt zou worden. Teneinde deze storingen toch te kunnen verwijderen, zou men twee wegen kunnen inslaan:

1°. Verhoging van de temper-temperatuur.

2°. Langer temperen.

In beide gevallen zou men (willicht) het gestelde doel beter benaderen, doch er treedt een tweede effect op, dat de weerstand verhoogt. In feite hebben beide procedé's n.l. een verhoging van de  $z$  tengevolge. Dit meen ik als volgt te mogen verklaren. De vreemde atomen, die in de begintoestand geenszins „chaotisch” verdeeld, doch ten deele in groepjes aanwezig zullen zijn, trachten de chaotische verdeling te bereiken door diffusie. Daarbij zal het aantal gestoorde centra en daarmee de  $z$  toenemen. We zullen een weerstand dan goed getemperd noemen, wanneer het gezamenlijk resultaat van vermindering der spanning en van de diffusie der vreemde atomen tot een minimum van  $z$  leidt.

Bij *hoogere* temperaturen (10—20 °K) zijn er aanwijzingen voor kleine afwijkingen van de MATTHIESSEN-regel. Dit ziet men

TABEL III, 39.

Draad N <sup>o</sup> .	Au 2	Au 6	Au 3
Herkomst	Heraeus	Hilger	Munt
T = 20,45	64,1 <sup>5</sup>	69,9 <sup>5</sup>	77,4
T = 18,1	39,6	43,6	—
T = 16,05	24,4 <sup>5</sup>	26,8	29,1
T = 14,25	14,9 <sup>5</sup>	16,1 <sup>5</sup>	18,2
T = 0,00	26,5	88,7	220,1

het best aan de resultaten van DE HAAS en v. D. BERG<sup>17</sup>), waaraan ik de volgende gegevens voor getemperde draden ontleen voor de samenstelling van tabel III, 37. De vermelde getallen zijn de  $R_{id}$ , gedefinieerd als  $(R - z)/(1 - z)$ .

*Discussie van de „ideale” elektrische weerstand van goud.*

Wil men de elektrische weerstand van goud voorstellen door een formule van de vorm

$$R/R_0 = A T^n + z,$$

dan wordt, indien men rekening houdt met de afwijkingen van de regel van MATTHIESSEN en men extrapoleert volgens de gewijzigde formule:

$$(R/R_0)_{id} = \frac{R/R_0 - (1 + \alpha) z}{1 - z}$$

de beste aansluiting verkregen met een exponent  $4,5 \pm 0,3$ .

De gebruikelijke vergelijking tusschen de weerstanden bij hooge resp. lage temperaturen leidt tot tabel III, 40. Zij vallen eerder in het voordeel van BLOCH dan in dat van PEIERLS uit.

TABEL III, 40.

Aangenomen: $\Theta_0 = 175$ $\alpha = 0,375$	$T = \frac{\Theta_0}{10}$
1/100 $\Theta_{th}$	1,75
1/100 $\Theta_{el}$	1,77
1/100 $\Theta_{long}$	3,46
$\Theta_{el} / \Theta_{long}$	0,50
$\Theta_{el} / \Theta_{th}$	1,01

*De experimenteele gegevens van anderen over het warmtegeleidingsvermogen van goud.*

*Discussie.*

De gegevens over de zuiverste weerstanden, welke door GRÜNEISEN en GOENS op hun warmtegeleidingsvermogen onderzocht werden, zijn in tabel III, 38 verzameld (zie ook fig. III, 23).

De overeenstemming met de hier verkregen resultaten is bevredigend, zooals uit tabel III, 38 te zien is. De ideale weerstanden

zijn hier berekend uit  $q_{1d} = q - \zeta/LT$ . Deze berekeningswijze blijkt ook voldoende voor de eigen resultaten, zooals men uit de vierde kolom van tabel III, 37 kan zien. De  $q_{ber}$  zijn onder dezelfde onderstelling berekend, n.l.  $q_2 = q_1 + (\zeta_2 - \zeta_1)/LT$ .

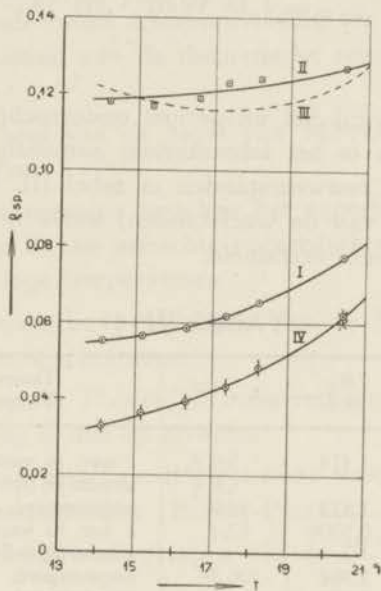


Fig. III, 23.

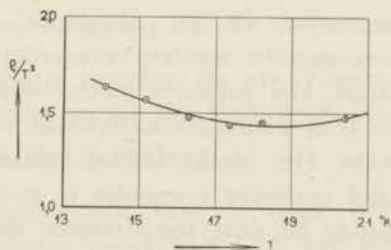


Fig. III, 24.

Uit tabel III, 36 en fig. III, 24 is te zien, dat  $q_{1d}$  ongeveer  $\sim T^2$  is.

De relatie van BREMMER levert, indien men consequent  $\Theta_{long}$  (= 346) gebruikt, form. (9a),  $\gamma = 2,7$ , substitueert men  $\Theta_{th}$  (= 175), form. (9) dan vindt men  $\gamma = 0,45$ .

## § 7. Platina.

*Kubisch vlak geconcentreerd.*

$$R_{0\text{ sp}} = 9,81 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}; \theta = 233 \text{ }^\circ\text{K}; \alpha = 0,375;$$

$$\rho_{0\text{ sp}} = 1,38 \text{ Watt}^{-1} \text{ cm } ^\circ\text{K}.$$

*Materiaal, enz.*

Dit materiaal werd het uitvoerigst onderzocht. Het was o.a. in zeer zuivere vorm in het laboratorium aanwezig (Pt 1). Dit kan men zien aan de restweerstand in tabel III, 41. In deze tabel zijn de gegevens van de weerstanden, welke in den vervolge ter sprake zullen komen, verzameld.

TABEL III, 41.

No.	Diameter in mm.	$R_0$ in $\Omega$	$z \cdot 10^4$	Tempertijden. Tempercondities.
Pt 1	0,15	1,414	5,6 (**)	2 uur, in vacuum door gloeistr. stroom bij $t=840 \text{ }^\circ\text{C}$ . getemperd*) ongetemperd.
Pt 2	0,15	1,422	6,8 (**)	
Pt 3	0,15	0,5206	82,4	2 uur, in vacuum door gloei- stroom bij $t=840 \text{ }^\circ\text{C}$ . getemperd*) ongetemperd.
Pt 4	0,15	2,962	106,3 <sup>5</sup>	
Pt 5	0,15	2,070	112,0	ongetemperd.

Zoowel de „chemische“ als de „physische“ zuiverheid werd gevarieerd. Alle weerstanden werden vervaardigd uit platina afkomstig van HERAEUS. Het zuiverste platina werd door DE HAAS en DE BOER op de temperatuurafhankelijkheid van de elektrische weerstand onderzocht. Het bleek, dat bij heliumtemperaturen de elektrische weerstand ongeveer evenredig is met  $T^2$ . Platina gedraagt zich zodoende bij deze temperaturen in het geheel niet, zooals volgens de theorieën van BLOCH of PEIERLS het geval zou moeten zijn. Het behoort tot de z.g. overgangsmetalen, hetgeen

\*) De stroom werd zoo geregeld, dat de verhouding  $R/R_0$  gelijk was aan 3,91.

\*\*\*) Tusschen de waterstof- en de heliummeting werd de draad opnieuw getemperd. Nadien was de restweerstand  $6,8 \cdot 10^{-4}$ . Hiermede werd bij het teekenen van fig. III, 30 rekening gehouden.

volgens BABER<sup>20)</sup> de verklaring is van het sterk afwijkende gedrag van platina. Indien men van de  $R/R_0$ -waarden deze met  $T^2$  evenredige term aftrekt, kan men nagaan, in hoeverre de resteerende weerstand voorgesteld kan worden door  $AT^n + z$  en welke waarde van  $n$  hierin voldoet.

In het navolgende zullen achtereenvolgens ter sprake komen (zie voor een samenvatting van de theoretische resultaten hoofdstuk I §§ 8 e.v.):

- 1°. De geldigheid van de regel van MATTHIESSEN bij helium temperaturen.
- 2°. De overeenstemming tusschen het experimenteele materiaal en de door BABER geëischte evenredigheid van  $R_{1d}$  met  $T^2$  voor zeer lage temperaturen.
- 3°. De systematische afwijkingen van de MATTHIESSEN-regel bij hoogere temperaturen.
- 4°. In hoeverre de  $T^5$ -wet bij hoogere temperaturen in overeenstemming is met de ervaring.
- 5°. Het verband tusschen de electriche weerstanden bij hooge en lage temperaturen (BLOCH-PEIERLS).
- 6°. De systematische afwijkingen van de  $\zeta/LT$ -term van NORDHEIM.
- 7°. Een analyse van de  $\rho$ - $T$ -kromme voor het zuiverste platina in een term evenredig met  $T^2$  en één evenredig met  $\frac{1}{T}$ .
- 8°. Een correlatie tusschen de afwijkingen van de regel van MATTHIESSEN en die van GRÜNEISEN-NORDHEIM.
- 9°. De relatie van BREMMER.

Ad. 1°. De geldigheid van de regel van MATTHIESSEN bij temperaturen beneden ongeveer 4,2 °K kan men controleeren aan de hand van de gegevens van DE HAAS en DE BOER en van de hieronderstaande. Bij deze temperaturen is zelfs voor deze zeer zuivere draden de electriche weerstand hoofdzakelijk een gevolg van de verontreinigingen \*). De „ideale” weerstand is klein ver-

\*) Eventueel zou het vorm-effect een hiermede vergelijkbare bijdrage kunnen leveren. De diameters van alle draden bedroeg 0,15 mm.

geleken hiermede. Strikt genomen hoeft de weerstand volgens de theorie niet additief uit deze twee samengesteld te zijn. Het verschil in de specifieke weerstanden is echter zeer goed constant, zoolang  $R_{1d} \ll \zeta$ , zooals uit de tabellen III, 42, 43 en 44 te zien is. Ook uit fig. III, 25 is dit te zien.

Ad. 2°. In fig. 25 is n.l.  $(R/R_0 - z)$  uitgezet als functie van  $T^2$  (\*). Zooals men ziet, leiden deze metingen tot een één-duidige definitie van  $(R/R_0)_{1d}$ , m.a.w. de regel van MATTHIESSEN

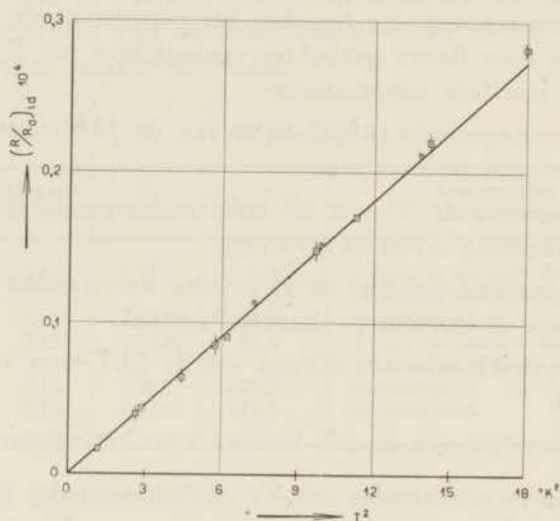


Fig. III, 25.

is in dit gebied met het experiment in overeenstemming. De mogelijkheid blijft echter bestaan, dat weerstanden, waarvoor  $R_{1d} \ll \zeta$  tot geheel andere waarden van  $(R/R_0)_{1d}$  zouden leiden. (\*\*). De reeds door DE HAAS en DE BOER gevonden en hier bevestigde evenredigheid van  $(R/R_0)$  met  $T^2$  voor temperaturen beneden ongeveer 4 °K is in overeenstemming met de theorie van BABER.

\*) De term met  $T^6$  heeft bij 4.2 °K reeds een merkbare invloed.

\*\*\*) De afwijkingen van den regel van Matthiessen vindt men immers steeds daar, waar  $R/R_0 \sim z$ .



TABEL III, 42.

Pt 1 (DE HAAS en DE BOER).

T	$R/R_0 \cdot 10^4$	$R/R_{0, id} \cdot 10^4$	$T^2$	$\frac{(R/R_0)_{id}}{T^2} \cdot 10^6$
4,25	3,202	0,281	18,00	1,5*6)
3,36	3,791	0,170	11,29	1,51
2,49	3,712	0,091	6,20	1,47
1,68	3,664	0,043	2,82	1,52
1,07	3,638	0,017	1,14 <sup>5</sup>	1,49
0,00	(3,621)	(0,000)	—	—

TABEL III, 43.

Pt 2 (DE HAAS en DE BOER).

T	$R/R_0 \cdot 10^4$	$(R/R_0)_{id} \cdot 10^4$	$T^2$	$\frac{(R/R_0)_{id}}{T^2} \cdot 10^6$
4,23	5,126	0,282	17,96	1,57*)
3,77	5,064	0,220	14,21	1,55
3,12	4,992	0,148	9,73	1,52
2,39	4,929	0,085	5,72	1,48
2,10	4,908	0,064	4,41	1,45
1,63	4,884	0,040	2,66	1,50
0,00	(4,844)	(0,000)	—	—

Pt 1.

TABEL III, 44.

T	$R/R_0 \cdot 10^4$	$(R/R_0)_{id} \cdot 10^4$	$T^2$	$\frac{(R/R_0)_{id}}{T^2} \cdot 10^6$	$\varrho$	$1,22 \cdot \zeta/LT$	$\varrho_{id}^{**}$	$\varrho_{ber}^{***}$
4,24	6,8474	0,2814	17,98	1,56 <sup>5</sup> *)	0,0873	0,0785	0,0077	0,0862
3,72	6,7781	0,2121	13,83	1,53 <sup>0</sup>	0,0957	0,0895	0,0059	0,0954
3,15	6,7178	0,1518	9,92	1,53 <sup>0</sup>	0,111	0,1036	0,0043	0,110
2,70	6,6786	0,1136	7,29	1,55 <sup>5</sup>	0,132	0,1235	0,0031	0,127
0,00	6,5760	0,0000	0,00	—	—	—	0,000	—

Ad. 3°. Nu zal nagegaan worden in hoeverre de afwijkingen van de regel van MATTHIESSEN bij hogere temperaturen, die zeker bestaan, systematisch zijn.

\*) De term met  $T^3$  heeft bij 4,2 °K reeds een merkbare invloed.\*\*) Berekend als  $4,31 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$ .\*\*\*) Berekend volgens  $\varrho_{ber} = AT^2 + 1,22 \zeta/LT = 4,31 \cdot T^2 + 0,333 T^{-1}$ .

Pt 1

TABEL III, 45.

T in °K	$\rho_{sp}$ in Watt <sup>-1</sup> cm °K	$R/R_0 \cdot 10^4$	$(R/R_0)_{id}$	$(R/R_0)_{hd}$	$1.22 \cdot \zeta/LT$	$\rho_{id}$	$\rho_{ber. **}$
20.43	0.197	46.64	40.38	41.04	0.017	0.180	0.197
19.42	0.182	39.18	32.96	33.58	0.017	0.165	0.182
18.26)	0.166	32.04	25.89	26.44	0.019	0.147	0.163
18.23)	0.167	32.15	26.00	26.55	0.019	0.148	0.163
17.38)	0.149	27.42	21.33	21.82	0.020	0.129	0.150
17.37)	0.151	27.31	21.22	21.71	0.020	0.131	0.150
16.32	0.125	22.65	16.63	17.05	0.021	0.114	0.135
15.18	0.111	18.39	12.44	12.79	0.022	0.099	0.121
14.13	0.098 <sup>3</sup>	15.35	9.47	9.75	0.023	0.085	0.108
0.00	—	5.60 <sup>**</sup> )	0.00	0.00	—	(0.000)	0.000

De tabellen III, 45, 46, 47, 48 en 49 bevatten de  $R/R_0$ -waarden en de warmteweerstanden resp. van Pt 1 tot en met Pt 5 als functie van de absolute temperatuur in het temperatuurgebied van vloeibare <sup>waterstof</sup> vloeistof. Op de verdere gegevens in tabel III, 45 zal later teruggekomen worden. In figuur III, 28 zijn de resultaten voor deze 5 weerstanden in één grafiek verzameld.

TABEL III, 46.

Pt 2.

T in °K	$\rho$ in Watt <sup>-1</sup> cm. °K	$R/R_0 \cdot 10^4$
19.43	0.294	91,45
18,21	0.278	83,35
17,37	0.266	78.55
16,61	0.260	74.80
15,37	0.252	69,40
14,23	0.239	65,30

TABEL III, 47.

Pt 3.

T in °K	$\rho$ in Watt <sup>-1</sup> cm. °K	$R/R_0 \cdot 10^4$
20,44	0,409	133,3
19,54	0,387	125,6
18,29	0,374	116,6
17,60	0,358	112,2
16,22	0,367	104,3
15,30	0,374	100,0
14,16	0,391	95,7

\*) Deze punten werden op twee verschillende meetdagen bepaald.

\*\*) Tusschen de waterstof- en de heliummeting werd opnieuw getemperd, hierna was  $z = 6,8 \cdot 10^{-4}$ . Hiermede werd rekening gehouden bij het teekenen van fig. III, 30 en het berekenen van tabel III, 45.

TABEL III, 48.

Pt 4.

T in °K	$\frac{\rho}{\rho_0}$ in Watt <sup>-1</sup> cm. °K	R/R <sup>0</sup> . 10 <sup>4</sup>
20,45	0,454	158,65
19,45	0,448	150,33
18,35	0,441	142,33
17,37	0,433	136,10
16,30	0,435	130,10
15,38	0,438	125,86
14,16	0,452	121,18

TABEL III, 49.

Pt 5.

T in °K	$\frac{\rho}{\rho_0}$ in Watt <sup>-1</sup> cm. °K	R/R <sup>0</sup> . 10 <sup>4</sup>
20,44	0,475	164,1
19,54	0,461	156,4 <sup>5</sup>
18,29	0,449	147,2 <sup>5</sup>
17,60	0,439	142,8
16,22	0,452	134,7
15,30	0,459	130,4
14,16	0,485	126,0

Uit deze gegevens werden voor een serie afgeronde temperaturen de geïnterpoleerde R/R<sub>0</sub>-waarden van deze 5 weerstanden berekend. Deze kunnen dan onderling vergeleken worden. Zij zijn in tabel III, 50 verzameld. Uit tabel III, 51 blijkt, dat het de moeite waard is de systematische afwijking van de MATTHIESSEN-regel nader te beschouwen. In deze tabel is n.l. het verschil in R/R<sub>0</sub> waarde voor deze weerstanden met die van de zuiverste platina draad (Pt 1) voor enkele temperaturen opgegeven. Indien de MATTHIESSEN-regel streng gold, ware een *afname* van deze getallen van de grootte orde van 1 0/100 te verwachten, indien men van 0 °K naar 20,5 °K gaat. Een *omgekeerd effect* is heel duidelijk aanwezig.

TABEL III, 50.

R/R<sub>0</sub> . 10<sup>4</sup> als functie van T.

T	Pt 1	Pt 2	Pt 3	Pt 4	Pt 5
20,5	47,3	99,8	134,7	159,2	163,9
20,0	43,4	95,5	130,2	154,8	159,4
19,0	36,4	88,4	122,2	146,9	151,5
18,0	30,6	82,0	115,3 <sup>5</sup>	140,0	144,7
17,0	25,6	76,7	109,2	134,0	138,7
16,0	21,3	72,0	103,7	128,7	133,2
15,0	17,8	68,0	99,1	124,2	128,7
14,0	15,0	64,6	95,4	120,7	125,2
0,0	5,6	52,8	82,4	106,3 <sup>5</sup>	110,4

TABEL III, 51.

 $\Delta R/R_0 \cdot 10^4$  als functie van T.

T	Pt 2-Pt 1	Pt 3-Pt 1	Pt 4-Pt 1	Pt 5-Pt 1
20.5	52.5	87.4	111.9	116.0
17.0	51.1	83.6	108.4	113.0
14.0	49.6	80.4	105.7	110.2
0.0	47.2	76.8	100.7	104.8

Hieruit volgt tevens, dat de toepassing van de regel van MATTHIESSEN, niet tot éénduidige waarden van de ideale  $(R/R_0)$ -waarden leidt. Dit blijkt dan ook duidelijk uit tabel III, 52, waar deze volgens de formule

$$(R/R_0)_{id} = \frac{(R/R_0) - z}{1 - z}$$

berekend zijn.

TABEL III, 52.

T	Pt 1	Pt 2	Pt 3	Pt 4	Pt 5
20.5	41.7	47.0	52.3	53.4	53.5
20.0	37.8	42.9	48.2	49.0	49.5
19.0	30.8	35.8	40.1	41.0	41.6
18.0	25.0	29.2	33.2	34.0	34.3
17.0	20.0	24.0	27.0	27.9	28.6
16.0	15.7	19.2	21.5	22.6	22.8
15.0	12.2	15.3	16.8	18.0	18.5
14.0	9.4	11.8	13.1	14.5	14.5
z	5.6	52.8	82.4	106.3 <sup>5</sup>	110.4

Op dezelfde wijze als dit bij zilver geschiedde, is een herdefinitie van de ideale  $R/R_0$ -waarde gegeven met behulp van de formule:

$$(R/R_0)_{id} = \frac{R/R_0 - (1 + \alpha)z}{1 - z}$$

met waarden van  $a$ , die experimenteel voor iedere temperatuur afzonderlijk bepaald werden. De consequenties hiervan zijn in tabel III, 53 gegeven, waarbij de gebruikte  $a$ 's in de voorlaatste kolom vermeld zijn. In figuur III, 26 is dit grafisch geïllustreerd. Indien de regel van MATTHIESSEN gold zouden de getrokken lijnen horizontaal hebben moeten loopen. De afwijkingen zijn duidelijk systematisch.

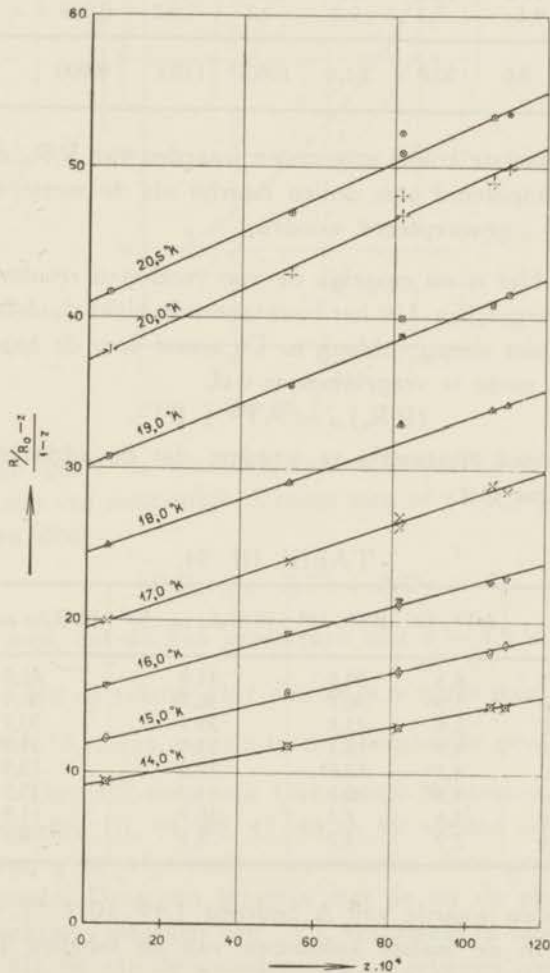


Fig. III, 26

TABEL III, 53.

T	Pt 1	Pt 2	Pt 3	Pt 4	Pt 5	$\alpha$	$(R/R_0)_{id}$
20,5	40,9	41,5	42,9	40,7	40,5	0,118	41,0
20,0	37,1	36,5	38,5	36,0	36,5	0,117	36,9
19,0	30,2	30,0	31,3	29,6	29,7	0,106	30,1
18,0	24,5	24,2	25,2	23,4	23,7	0,096	24,3
17,0	19,5 <sup>4</sup>	19,5 <sup>5</sup>	20,0	18,9	19,2	0,084	19,5
16,0	15,3	15,6	15,5	15,0	15,0	0,071	15,3
15,0	11,8	12,0 <sup>5</sup>	11,9	11,6	11,8	0,060	11,8
14,0	9,1	9,2	9,0	9,1	9,2	0,049	9,1
z	5,6	52,8	82,4	106,3 <sup>5</sup>	110,4	0,000	0,0

De in de laatste kolom opgegeven waarden van  $R/R_0$ , die op deze wijze geëxtrapoleerd zijn, zullen daarbij als de meest waarschijnlijke  $(R/R_0)_{id}$  geaccepteerd worden.

Ad 4°. Het is nu mogelijk de zoo verkregen resultaten met de theorie te vergelijken. Uit het bovenstaande blijkt duidelijk, dat aan de  $T^5$ -wet *niet streng* voldaan is. De meest voor de hand liggende formule om mede te vergelijken, is wel:

$$(R/R_0)_{id} = AT^5 + BT^2.$$

Hierbij dient opgemerkt te worden, dat de additiviteit slechts een hypothese is.

TABEL III, 54.

T	$AT^2 \cdot 10^4$	$BT^5 \cdot 10^4$	$(R/R_0)_{id} \text{ cal.} \cdot 10^4$	$(R/R_0)_{id} \text{ exp.} \cdot 10^4$
20,5	6,3	34,8	41,0	41,1
20,0	5,9 <sup>5</sup>	30,7	36,7	36,9
19,0	5,4	23,8	29,2	30,1
18,0	4,9	18,1	23,0	24,3
17,0	4,3 <sup>5</sup>	13,6 <sup>5</sup>	18,0	19,5
16,0	3,8 <sup>5</sup>	10,1	14,0	15,3
15,0	3,4	7,3	10,7	11,8
14,0	2,9	5,2	8,1	9,1

De gekozen waarde van A bedroeg  $1,49 \cdot 10^{-6}$  \*), die van B:  $9,6 \cdot 10^{-9}$ . In de laatste kolommen van de tabellen III, 42, 43,

\*) Deze waarde van A werd uit de heliummetingen afgeleid.

en 44 en in fig. III, 27 is te zien, dat in het helium gebied de  $T^5$ -term nog een merkbare invloed toegekend moet worden. In fig. III, 29 is  $(R/R_0)_{id}$  als functie van  $T$  uitgezet. De getrokken

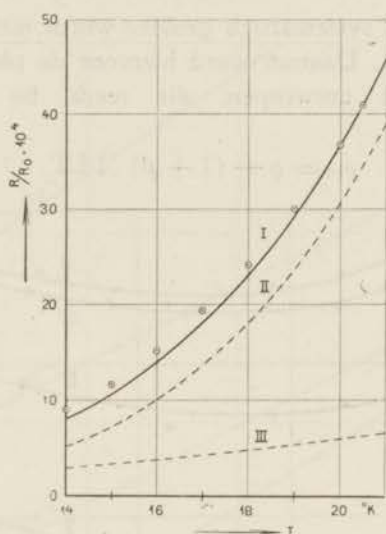


Fig. III, 27

kromme lijn geeft de waarden van  $AT^2 + BT^5$  weer. De afwijkingen zijn vrij aanzienlijk. Vraagt men of  $(R/R_0)_{id}$  voorgesteld kan worden door

$$(R/R_0)_{id} = AT^2 + BT^n,$$

dan vindt men, dat dit kan geschieden met  $n = 4.5 \pm 0.3$ .

Ad. 5°. Uit de relatie (3a) van BLOCH vindt men  $\frac{\theta_{el}}{\theta_{long}} = 0.47$  ( $\theta_{long} = 461$  °K), dus evenals in de voorgaande gevallen  $< 1$ .

Ad. 6°. De  $\zeta/LT$ -term van GRÜNEISEN-NORDHEIM.

Uit de tabellen III, 44, 46, 47, 48 en 49 werden weer een serie waarden van  $\varrho$  bij afgeronde temperaturen door grafische interpolatie bepaald. Deze zijn tezamen met de uit de elektrische gegevens berekende waarden van  $\zeta/LT$  verzameld in tabel III, 55.

In tabel III, 56 zijn de waarden van  $\varrho_{id}$  gegeven voor deze temperaturen, berekend uit de gegevens voor de verschillende weer-

standen volgens NORDHEIM d.w.z. onder toepassing van de WIEDEMANN-FRANZ-wet op de verontreinigingen ( $q_{id} = \rho - \zeta/LT$ ;  $L = \frac{\pi^2 k^2}{3 e^2} = 2.41^5$  in pract. electr. eenh.). Men ziet hieruit, dat de waarde van  $q_{id}$  systematisch grooter wordt met de waarde van  $\zeta$  of  $z$  (laatste rij). Daarom werd hiervoor de fenomenologische extrapolatieformule ontworpen, die reeds bij zilver vermeld werd, n.l.

$$q_{id} = \rho - (1 + \beta) \cdot \zeta/LT \quad *)$$

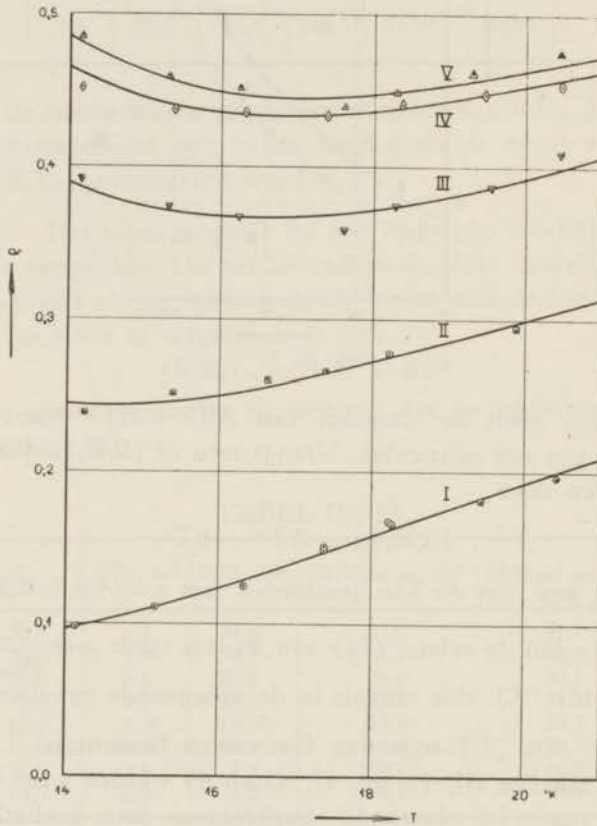


Fig. III, 28

\*) Deze formule is aequivalent met de „Isotherme Geraden“ van Grüneisen. De vorm ervan maakt het mogelijk direct de grootte der afwijking van de theorie van Nordheim te overzien, d.w.z. in hoeverre  $L = \frac{\pi^2 k^2}{3 e^2}$



Door vergelijking van de tabellen III, 56 en III, 57 ziet men, dat door de vrije keuze van de nieuwe constante  $\beta$  de waarde van  $\varrho_{1d}$  op deze wijze voor de diverse weerstanden berekend, beter constant zijn bij een constante temperatuur \*)

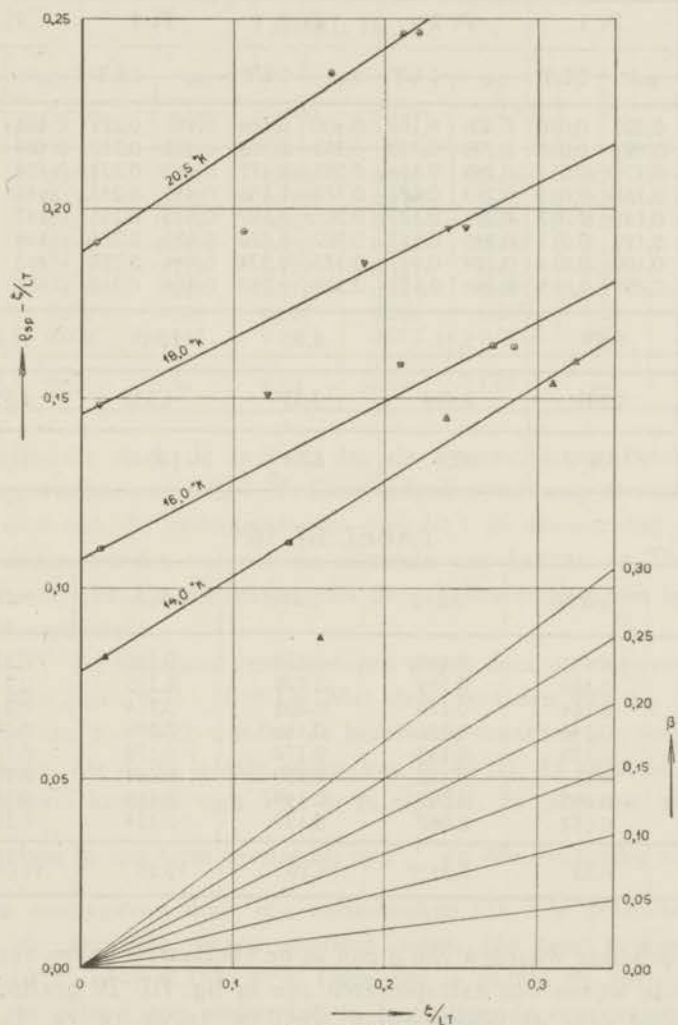


Fig. III, 29

\*) De waarden voor de ongetemperde draad Pt 2 liggen niet „mooi”. Hier bestaat de mogelijkheid, dat er een verschil in invloed is van de „chemische” en de „physische” verontreinigingen en wel in dien zin dat  $\beta_{ph} < \beta_{ch}$ .

In de laatste kolom van tabel III, 57 zijn de volgens deze laatste methode geëxtrapolerde waarden van  $\varrho_{id}$  opgenomen;

TABEL III, 55.

T	Pt 1		Pt 2		Pt 3		Pt 4		Pt 5	
	$\varrho_{sp}$	$\zeta/LT$	$\varrho_{sp}$	$\zeta/LT$	$\varrho_{sp}$	$\zeta/LT$	$\varrho_{sp}$	$\zeta/LT$	$\varrho_{sp}$	$\zeta/LT$
20.5	0,201	0,010	0,306	0,107	0,400	0,164	0,457	0,211	0,468	0,222
20,0	0,192	0,010	0,299	0,110	0,393	0,168	0,452	0,217	0,463	0,228
19,0	0,175	0,011	0,286	0,116	0,381	0,177	0,442	0,228	0,454	0,240
18,0	0,158	0,012	0,273	0,122	0,372	0,186	0,436	0,241	0,448	0,253
17,0	0,141	0,012	0,261	0,129	0,367	0,197	0,433	0,255	0,445	0,268
16,0	0,124	0,013	0,249	0,137	0,367	0,210	0,435	0,271	0,448	0,285
15,0	0,109	0,014	0,244	0,147	0,373	0,224	0,444	0,289	0,461	0,304
14,0	0,097	0,015	0,244	0,157	0,389	0,240	0,464	0,310	0,485	0,325
$\zeta \cdot 10^8$	0,55		5,31		8,10		10,45		11,01	
$\zeta/L$	0,209		2,199		3,35 <sup>4</sup>		4,337		4,559	
z	5,6		32,8		82,4		106,3 <sup>5</sup>		112,0	

TABEL III, 56.

T	$\varrho_{id}$ Pt1	$\varrho_{id}$ Pt2	$\varrho_{id}$ Pt3	$\varrho_{id}$ Pt4	$\varrho_{id}$ Pt5
20.5	0,191	0,199	0,236	0,246	0,246
20,0	0,182	0,189	0,225	0,235	0,235
19,0	0,164	0,170	0,204	0,214	0,214
18,0	0,146	0,151	0,186	0,195	0,195
17,0	0,129	0,132	0,170	0,178	0,177
16,0	0,111	0,112	0,159	0,164	0,163
15,0	0,095	0,097	0,149	0,155	0,157
14,0	0,082	0,087	0,149	0,154	0,160
$\zeta \cdot 10^8$	0,55	5,31	8,10	10,45	11,01

De gebuikte waarden van  $\beta$  zijn in de voorlaatste kolom vermeld. De beide wijzen van extrapoleren zijn in fig. III, 29 grafisch geïllustreerd voor de temperaturen 20.5, 18, 16 en 14 °K. In deze figuren is n.l.  $\varrho - \zeta/LT$  voor vier (constante) temperaturen als functie van  $\zeta/LT$  uitgezet. Indien de WIEDEMANN-FRANZ-wet binnen de meetprecisie op de verontreinigingen van toepassing

was, zouden de verkregen punten vereenigbaar moeten zijn met 4 horizontale lijnen (één voor elke temperatuur). De volgetrokken lijnen beantwoorden aan de extrapolatie volgens bovenstaande formule met de waarden van  $\beta$  in tabel III, 57 gegeven. Men ver-

TABEL III, 57.

T	$\varrho'_{id}$ Pt1	$\varrho'_{id}$ Pt2	$\varrho'_{id}$ Pt3	$\varrho'_{id}$ Pt4	$\varrho'_{id}$ Pt5	$\beta$	$\varrho_{id}$
20.5	0.190	0.172	0.196	0.190	0.190	0.27	0.190
20.0	0.181	0.163	0.186	0.179	0.181	0.25	0.181
19.0	0.164	0.146	0.165	0.163	0.161	0.22	0.163
18.0	0.146	0.131	0.150	0.152	0.148	0.18	0.145
17.0	0.127	0.109	0.129	0.127	0.125	0.20	0.127
16.0	0.107	0.086	0.112	0.104	0.105	0.22	0.107
15.0	0.091	0.064	0.102	0.086	0.089	0.24	0.091
14.0	0.078	0.043	0.087	0.072	0.081	0.24	0.078
$\zeta \cdot 10^8$	0.55	5.31	8.10	10.45	11.01	—	—

krijgt hieruit sterk de indruk, dat de waarnemingen beschreven kunnen worden met  $\beta \cong 0.22$ . Deze indruk wordt nog versterkt, indien men ook de heliummetingen van Pt 1 in aanmerking neemt. Ook dezen werden volgens de methode van JAEGER en DIESSELHORST verricht. De resultaten van deze heliummeting zijn in tabel III, 44 verzameld.

Ad 7°. Bij waterstof temperaturen wordt door  $\varrho_{id}$  ongeveer voldaan aan  $\varrho_{id} = 4.31 \cdot 10^{-4} T^2$ . Met deze waarden van  $\varrho_{id}$  en een waarde van  $\beta = 0.22$  worden de berekende waarden  $\varrho_{ber}$  voor Pt 1 gevonden, die in de laatste kolom van tabel III, 44 vermeld staan. De geheele kromme voor Pt 1 is in fig. III, 30 gegeven, alsmede

de analyse in een term evenredig met  $\frac{1}{T}$  en één evenredig met  $T^2$ , beiden aangegeven door een onderbroken lijn. De getrokken lijn geeft de som van dezen grafisch weer. Hij komt overeen met  $4.31 \cdot 10^{-4} T^2 + 0.333 \cdot T^{-1}$ . Deze lijn is gezien de variatie, die  $\Theta$  in dit gebied nog ondergaat, in bevredigende overeenstemming met de werkelijkheid (zie ook fig. 1, 4). \*)

\*) Zie voetnoot \*\*) pag. 148.

Ad. 8°. Is er een verband tusschen de afwijkingen van de regel van Matthiessen en die van Grüneisen-Nordheim.

Er moge nog op gewezen worden, dat de in § 5 bij zilver vermelde mogelijkheid van een correlatie tusschen de afwijkingen van de regel van MATTHIESSEN en van de wet van WIEDEMANN-FRANZ

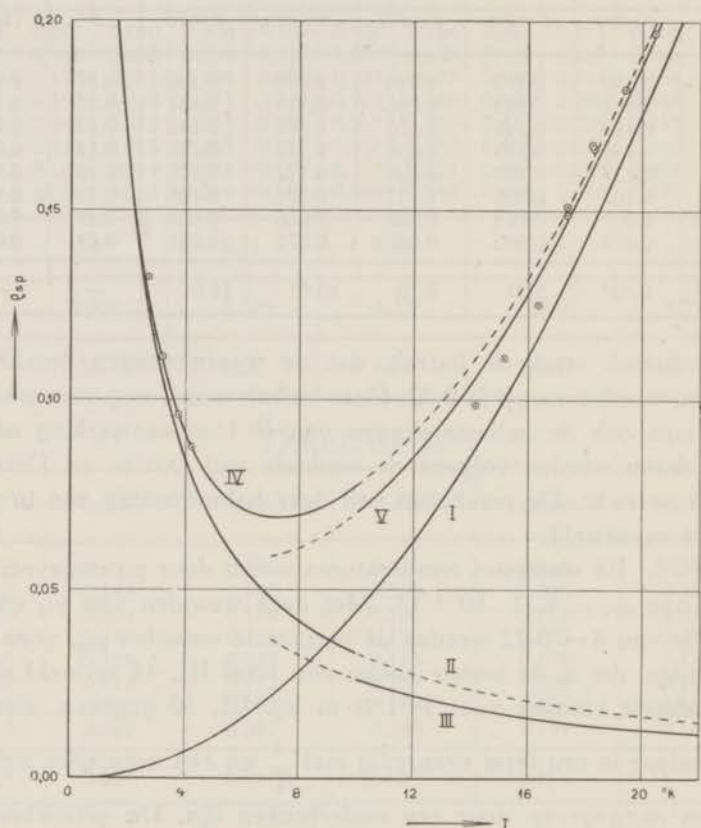


Fig. III, 30

voor de verontreinigingen ook hier bestaat. \*) De analoge data zijn in tabel III, 58 vermeld. Merkwaardig en wellicht toevallig is,

\*) De onderstelling  $\Theta = \Theta(z, T)$  leidt hier evenmin als bij zilver (zie § 5) tot een redelijke beschrijving van de experimenteele resultaten.

dat de „afwijkingsconstanten” ongeveer dezelfde waarde hebben bij dezelfde temperaturen.

TABEL III, 58.

T	$\frac{d(R/R_0)}{dz} - 1$	$\frac{d \varrho}{d(\zeta/LT)}$	$L_{afw} \cdot 10^8$	$L_{id} \cdot 10^8$
20,5	0,115	0,2 <sup>2</sup>	1,1	1,2
17,0	0,075	0,2 <sup>2</sup>	0,7 <sup>0</sup>	0,8 <sup>3</sup>
14,0	0,050	0,2 <sup>2</sup>	0,5 <sup>0</sup>	0,5 <sup>5</sup>

#### Ad 9°. De relatie van Bremmer.

De waarde, die men voor het aantal vrije electronen uit de relatie van BREMMER berekent, zijn, indien men  $\Theta_{long}$  gebruikt  $\gamma = 4,3$  (zie formule 9, hoofdstuk I), indien men  $\Theta_{th}$  gebruikt  $\gamma = 2,2$  (zie formule 9a, hoofdstuk I). Deze waarden behoeven geen verwondering te wekken daar uit verschillende gegevens bekend is, dat aan de voorwaarde f van hoofdstuk I § 9 door platina slecht voldaan wordt.

#### § 8. Een vaste oplossing van Tin in Lood.

Een onderzoek naar de invloed van de chemische verontreinigingen werd ook verricht aan een vaste oplossing van tin in lood. Tin lost tot maximaal 7 gewichtsprocenten in lood op.

#### De elektrische weerstand.

Er werden eenige voorloopige draden gemaakt, teneinde uit de elektrische gegevens te kunnen nagaan of aan de regel van MATTHIESSEN voldaan werd en of de restweerstand sterk van de concentratie van de tinatomen afhing. De draden werden bereid door warm spuiten. Ze werden gedurende een dag bij 100 °C getemperd. In de volgorde van hun zuiverheid zullen ze PbSn 1, PbSn 2 en PbSn 3 genoemd worden. De gegevens over deze weerstanden zijn in tabel III, 59 verzameld.

Daar de temperatuur gemeten werd met de lood-weerstands-thermometer Pb T1, werd deze „zuivere” weerstand tegelijk mede vergeleken (nulmethode). De laatste drie kolommen laten zien, dat

hier aan de regel van MATTHIESSEN veel beter voldaan wordt dan bij de edele metalen. Frappant was voor mij, dat

1. de invloed van zoovele vreemde atomen gering is.
2. de toename van  $z$  tot groote concentraties ongeveer lineair is.

TABEL III, 59.

T in °K	R/R <sub>0</sub> · 10 <sup>4</sup>				z <sub>T</sub>		
	PbTl	PbSn 1	PbSn 2	PbSn 3	PbSn 1	PbSn 2	PbSn 3
20,38	298,6	311,6	314,9	403,3	13,0	16,3	101,7
19,27 <sup>s</sup>	260,8	273,8	277,4	365,9	13,0	16,6	102,4
18,11 <sup>s</sup>	222,7	235,8	239,4	328,0	13,1	16,7	103,0
17,41 <sup>s</sup>	200,5	213,4	216,5	305,6	12,9	16,0	103,1
16,42 <sup>s</sup>	171,0	183,9	186,9	276,2	12,9	15,9	103,4
15,42	143,0	155,9	159,2	247,7	12,9	16,2	103,3
14,20	114,7	127,4	130,4	218,8	12,7	15,7	103,1
0,00	5,0	18,0	21,0	108,1	13,0	16,0	103,1
% Sn.	0,00	0,40	0,79	5,0 <sup>b</sup>	0,40	0,79	5,0 <sup>b</sup>
R <sub>0</sub> °C in Ω	35,212	1,2859	1,9570	2,5589	—	—	—

Dit laatste feit schijnt er op te wijzen, dat de storingen zeer lokaal zijn (straal invloedsszönes maximaal twee atoomsafstanden). Hieruit moet men een schatting kunnen maken over de grootte van de storingspotentiaal, welke één tinatoom in een loodrooster veroor-

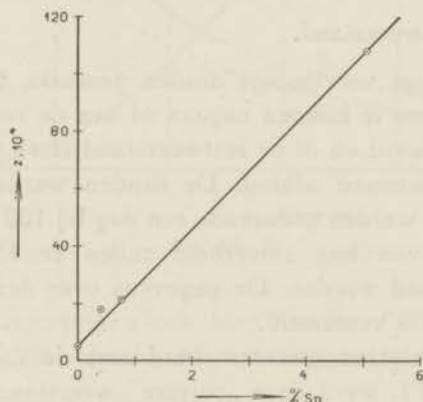


Fig. III, 31

zaak. \*) Van één vaste oplossing van tin in lood werd de warmte-weerstand bepaald. Deze weerstand had de vorm van een staafje met een dikte van enkele mm's en een lengte van 6 cm. De  $R/R_0$ -waarden zijn in tabel III, 60 verzameld; de elektrische weerstand bij 0 °C bedroeg  $2,33 \cdot 10^{-4} \Omega$ .

Uit de laatste twee kolommen van tabel III, 60 is te zien, dat aan de regel van MATTHIESSEN ook bij de metingen aan deze weerstand goed voldaan is.

TABEL III, 60.

T	$R/R_0 \cdot 10^4$	$R/R_0 \cdot 10^4$ (zuiver)	$(\Delta R/R_0)$ (exp.)	$\Delta(R/R_0)$ (ber.)
20,44	$337,8 \pm 0,6$	$300,8^5 \pm 0,0^5$	$36,9^5 \pm 0,6^5$	36,8
18,82	$283,3 \pm 0,6$	$246,0 \pm 0,0^5$	$37,0 \pm 0,6^5$	37,0
17,06	$227,1 \pm 0,6$	$190,0^5 \pm 0,0^5$	$37,0^5 \pm 0,6^5$	37,2
15,63	$185,4 \pm 0,6$	$148,9^5 \pm 0,0^5$	$36,5^5 \pm 0,6^5$	37,3
14,21 <sup>5</sup>	$149,4 \pm 0,6$	$113,0 \pm 0,1$	$36,4 \pm 0,6^5$	37,4

TABEL III, 61.

T in °K	$\rho_{\text{zuiver}}$ in $\text{Watt}^{-1}$ cm °K	$\zeta/LT$ in $\text{Watt}^{-1}$ cm °K	$\rho_{\text{PbSn, ber. *)}$ in $\text{Watt}^{-1}$ cm °K	$\rho_{\text{PbSn, gem.}}$ in $\text{Watt}^{-1}$ cm °K
24,08	2,00	0,120	2,12	2,10
22,28	1,89	0,130	2,02	2,01
19,65	1,70	0,148	1,85	1,83
18,50	1,60	0,157	1,75 <sup>5</sup>	1,74
17,28	1,50	0,168	1,67	1,66 <sup>5</sup>
16,27	1,40 <sup>5</sup>	0,178	1,58 <sup>5</sup>	1,59
15,37	1,31	0,189	1,50	1,54
14,75	1,25	0,196 <sup>5</sup>	1,44 <sup>5</sup>	1,49 <sup>5</sup>

#### De warmteweerstand.

Uit tabel III, 61 is te zien, dat de warmteweerstand van een vaste oplossing van tin in lood op redelijk nauwkeurige wijze voor-

\*) Indien men op grond van de lange tempertijden de verdeling der tin-atomen chaotisch mag denken, volgt n.l. dat, of het overlappen van de gestoorde gebieden de weerstandstoename niet beïnvloedt, of de invloedszones overlappen niet (vergelijk ook de opmerking over het temperen in § 6). Het is onwaarschijnlijk, dat de eerste mogelijkheid aan de werkelijkheid beantwoordt; maakt men de tweede onderstelling, dan kent men ongeveer de afmetingen van het gestoorde gebied en moet men dus de amplitude der storingspotentialen kunnen berekenen.

speld kan worden uit die van zuiver lood tezamen met de restweerstand. Deze tabel bevat, behalve de temperaturen, waarbij metingen verricht werden (in de eerste kolom) en de gemeten warmteweerstanden van zuiver lood (in de tweede kolom), de berekende waarden van  $\zeta/LT$  in de derde kolom ( $L = \frac{\pi^2 k^2}{3 e^2}$ ), de voorspelde \*) en gemeten waarden van de warmteweerstand van de vaste oplossing in de vierde en vijfde kolom. Tevens blijkt hieruit, dat de geschatte precisie van 2% voor de meting van warmteweerstanden ook werkelijk eenige realiteit heeft. Ook in fig. III, 32 kan men dit constateeren; de volgetrokken lijn stelt hierin n.l. de berekende

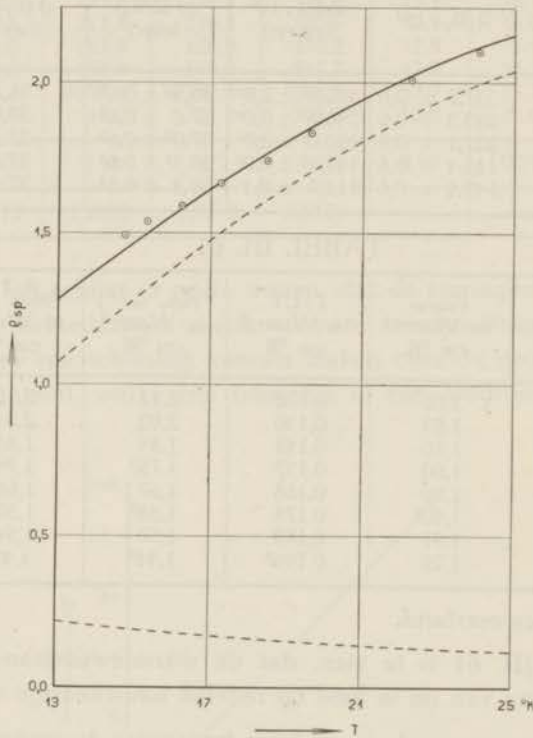


Fig. III, 32

waarde van de specifieke warmteweerstand voor. De onderbroken lijnen geven de waarde  $q_{id}$  en de waarde van  $\zeta/LT$  als functie van  $T$ .

\*) Berekend uit de  $q$  van zuiver lood door er de waarde van  $\zeta/LT$  bij op te tellen.



Bij het beëindigen van deze bespreking over de experimenteele resultaten moge ik mijn hartelijke dank betuigen aan den heer A. RADEMAKERS. Bij vele metingen en later ook bij de voorbereidingen heeft hij mij ter zijde gestaan. Zoowel de wijze waarop hij dit deed, als zijn bereidheid om, zoo noodig, ook op willekeurige tijden aanwezig te zijn, heb ik steeds zeer gewaardeerd.

### § 9. Conclusies uit de experimenteele resultaten.

In deze paragraaf zullen de conclusies samengevat worden, welke uit de experimenteele gegevens getrokken kunnen worden. De indeeling beantwoordt aan het op pag. 90 gegeven schema (letters a t/m i). De nummers van formules verwijzen naar hoofdstuk I.

#### a. De regel van Matthiessen (form. 12).

##### 1. Bij helium temperaturen.

De regel is hier in het algemeen in overeenstemming met de ervaring (*Pt*, III § 7, zie voor verdere gegevens de dissertaties van J. DE BOER en G. J. v. D. BERG). *Au* en *Ag* hebben een minimum in de R-T-kromme. Zij voldoen niet aan deze regel (zie voornamelijk dissertatie G. J. v. D. BERG). De opstijgende tak kan beschreven worden met een term  $\zeta_{\text{oh}} T^{-1/2}$  en is het gevolg van de chemische verontreinigingen (*Ag* in *Au*?, III, § 6). De fysieke verontreinigingen bij *Au* voldoen wel aan deze regel (III, § 6). Door DE HAAS en v. D. BERG werd gevonden, dat de restweerstand bij één uitgangsmateriaal van de draaddiameter afhankelijk is. Ondanks het feit, dat dit effect vrij groot is, is het nog niet geheel éénduidig bewezen, daar mechanische deformaties en verontreinigingen (bij het trekken) hetzelfde effect zouden geven (verg. dissertatie G. J. v. D. BERG).

##### 2. Bij waterstoftemperaturen.

De regel van MATTHIESSEN blijkt *niet streng geldig*. De resultaten kunnen voorgesteld worden door  $R = R_{\text{id}} + (1 + a) \zeta$ , waarin  $a$  positief en  $\sim 0,1$  bij 20 °K (form. 16; *Ag*, III § 5; *Au*, III § 6; *Pt*, III § 7; *Pb Sn*, III § 8).

b. De elektrische weerstand van het „volkomen zuivere” materiaal (form. 14):

1. Bij helium temperaturen.

$(R/R_0 - z)$  is practisch een constante (*Pt*, III § 7 en fig. III, 25); daar echter  $R/R_0 \sim 10^{-5}$ , terwijl gewoonlijk  $z \sim 10^{-3}$  is, is de identificatie van  $(R/R_0)_{id}$  met de  $(R/R_0)$  van een „volkomen zuiver” materiaal, toch steeds onzeker. Voor *Pt* wordt  $(R/R_0)_{id} \sim T^2$  gevonden, gelijk door BABER voor een zuiver materiaal voorspeld werd (zie dissertatie J. DE BOER en III, § 7 en fig. III, 25).

2. Bij waterstof temperaturen.

De extrapolatie volgens MATTHIESSEN is niet geoorloofd. Voor zuivere materialen is  $(R/R_0 - z) \ll z$ , een extrapolatie volgens  $(R/R_0) = (R/R_0)_{id} + (1 + a)z$  is daarom voldoende veilig.  $(R/R_0)_{id}$  mag met de  $(R/R_0)$  voor een zuiver materiaal geïdentificeerd worden. Tusschen 14 en 20 °K verschilt de zoo geëxtrapolerde  $(R/R_0)$  tot 30 % van die, geëxtrapolerde volgens de regel van MATTHIESSEN (voor redelijk zuivere materialen,  $z < 0,01$ ) (*Ag*, III § 5, fig. III, 12; *Au*, III § 6; *Pt*, III § 7, fig. III, 26; *Pb-Sn*, III § 8). Deze „correctie” wordt procentueel grooter met dalende temperatuur.

c.  $R \sim T^5$  voor  $T \ll \Theta$ . (I §§ 9 en 10).

Deze voorspelling wordt het best getoetst voor temperaturen, waarbij  $R \gg \zeta$  en  $T \ll \frac{\Theta_{th}}{12}$ , dus in het algemeen beter bij waterstof- dan bij heliumtemperaturen. De experimenteele gegevens weerleggen dit theoretische resultaat niet, indien men rekening houdt met de onzekerheden in theorie en experiment (zie resp. I § 9 en 10, speciaal ook fig. I, 5 en hierboven bij b.). Indien men de resultaten, zooals DE HAAS en VOOGD dit deden, ongeveer samenvat door  $R = AT^n$ , moet men verwachten, dat de waarde van  $n$  mag variëren, zoodat  $4 < n < 6$ . (I § 9). Hieraan wordt slechts door het tetragonale tin (éénkristal) niet voldaan. (*Pb* geeft  $n = 4,9 \pm 0,1$ ; zie ook diss. v. D. BERG; *Ag* geeft  $n = 4,65 \pm 0,05$ , III § 5 en fig. II, 13; *Au* geeft

$n = 4,5 \pm 0,3$ , III § 6; *Pt* geeft  $n = 4,5 \pm 0,3$ , III § 7 en fig. III, 27).

d. *De relatie van Bloch* (form. 3, I § 9).

De al dan niet geldigheid van deze relatie vormt het voornaamste punt van verschil tusschen de resultaten van BLOCH en PEIERLS (I, §§ 10 en 9). Indien men de *longitudinale* waarden van  $\Theta$ ,  $\Theta_{\text{long}}$ , gebruikt (I § 9), is het teeken van de afwijking tegengesteld aan het door PEIERLS verwachte. (*Pb*, III § 2; *Ag*, III § 5; *Au*, III § 6; *Pt*, III § 7). Slechts voor *K* en *Na* kan men dan aan de relatie van BLOCH voldoen met redelijke waarden van  $\mu$  (resp. 0,3<sup>2</sup> en 0,2; zie form. 4 \*). Het door PEIERLS verwachte teeken van de afwijking komt bij geen enkel (kubisch kristalliseerend) metaal voor, indien men consequent  $\Theta_{\text{long}}$  gebruikt.

e. *De  $\zeta/LT$ -term.*

Het blijkt, dat de „Isotherme Geraden” van GRÜNEISEN een bevredigende beschrijvingswijze van de invloed van de verontreinigingen op de warmteweerstand vormen. De theoretische waarde van  $L$  is meestal kleiner dan de experimenteele (*Pb* III §§ 2 en 8, (0 %); *Ag* III § 5, (20 tot 40 %); *Au* III § 6, (0%); *Pt* III, § 7, (22%)).

f. *De warmteweerstand van een „volkomen zuiver” metaal.*

1. *Bij helium temperaturen.*

Tengevolge van de nauwkeurigheid, welke bij warmtegeleidingsmetingen kleiner is dan bij die van het electrisch geleidingsvermogen, zou de zuiverheid van de materialen zeer hoog moeten zijn ( $z \cong 10^{-4}$  à  $10^{-5}$ ), teneinde met voldoende precisie tot de grootte van de ideale weerstand te kunnen besluiten. Hieraan kan nog niet voldaan worden.

\*) De gegevens, waaruit men dit kan afleiden vindt men bij W. J. de Haas en J. Voogd, Cong. Int. d' Elect. Paris, Rapport No. 10, 1932. Commun. Kam. Onnes Lab. Leiden, Suppl. 73b.

2. Bij waterstof temperaturen.

Indien men de experimenteele waarde van  $L$  gebruikt, wordt de onzekerheid in  $\varrho_{1d}$  slechts weinig beïnvloed, indien men van de  $\varrho$ 's van materialen uitgaat, waarvoor  $z < 10^{-3}$ . Indien  $z \cong 10^{-2}$  is de onzekerheid bij de lage waterstoftemperaturen reeds vrij groot. De extrapolatie volgens  $\varrho_{1d} = \varrho - \zeta/LT$  is meestal niet nauwkeurig genoeg.

g.  $\varrho \sim T^2$  voor  $T \ll \Theta$ .

Bij waterstof temperaturen is de overeenstemming hiermede in het algemeen redelijk. Bij  $Pt$  is zij goed (III, § 7 en fig. III, 30); bij  $Ag$  is zij minder goed (III, § 5 en fig. III, 16); bij  $Au$  is de beslissing onzeker (III, § 6) tengevolge van de kleinere zuiverheid ( $z = 34,4 \cdot 10^{-4}$ ). De resultaten over  $Pb$  en  $Sn$  kunnen in deze niet beslissen (III, §§ 2 en 3 en fig. III, 5 en III, 9).

h. Relatie van Bremmer.

Indien men deze schrijft als form. 9a, vindt men  $\gamma \sim 1$  doch  $> 1$ . Substitueert men  $\Theta_{th}$  (form. 9) dan vindt men  $\gamma \sim 1$ , doch  $\gamma < 1$ . \*) Zij geeft dus voor  $Pb$ ,  $Sn$ ,  $Ag$ ,  $Au$ ,  $Pt$  (III, § 2, 3, 5, 6, 7) de goede orde van grootte; verder gaat zij echter evenals form. 3 of 3a niet. Gegevens over  $Na$  en  $K$  (vergelijk d) zijn er niet.

i. Bij  $Pt$  en  $Ag$  (III, §§ 7 en 5) zijn er eenige aanwijzingen, dat

$$\frac{1}{T} \frac{R(\zeta, T) - R_{1d}(T) - \zeta}{R(\zeta, T) - R_{1d}(T) - \zeta/LT} = \frac{1}{T} \frac{R_{1d}}{\varrho_{1d}} = L_T$$

\*) Platina vormt hierop een begrijpelijke uitzondering.

## LITERATUUR,

1. F. SIMON, *Phys. Zs.*, **27**, 790, 1926; *Zs. f. Kälteind.*, **34**, 217, 1927; *Zs. f. Phys.*, **87**, 815, 1934. Men zie verder:  
K. MENDELSSOHN, *Zs. f. Phys.*, **73**, 482, 1931.  
E. JUSTI, o.a. *Zs. f. Phys.*, **87**, 273, 1934.  
J. DE BOER, *Dissertatie*, Leiden, 1935.  
G. J. V. D. BERG, *Dissertatie*, Leiden, 1938.
2. W. J. DE HAAS and H. BREMMER, *Comm. Kamerlingh Onnes Lab.*, Leiden, 214d; *Proc. Acad. Amst.*, **34**, 325, 1931; *Physica 's-Grav.*, **3**, 672, 1936; *Comm. Kamerlingh Onnes Lab.*, Leiden 243a.
3. R. SCHOTT, *Verh. d. D. Phys. Ges.*, **18**, 27, 1916.
4. CH. LEES, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London (A), **208**, 381, 1908.
5. W. MEISSNER, *Ann. d. Phys.*, **47**, 1001, 1915; *Zs. f. Phys.*, **2**, 373, 1920.
6. K. MENDELSSOHN and R. B. PONTIUS, *Phil. Mag.* (7), **24**, 777, 1937.
7. BIDDWELL and LEWIS, *Phys. Rev.*, **33**, 249, 1929.
8. G. MIE, *Ann. d. Phys.*, **11**, 657, 1903.  
E. GRÜNEISEN, **26**, 211, 1908; **39**, 256, 1912.
9. W. J. DE HAAS, J. DE BOER and G. J. V. D. BERG, *Physica 's-Grav.* **1**, 1115, 1933-'34, *Comm. Kamerlingh Onnes Lab.*, Leiden, 233b.
10. W. J. DE HAAS and H. BREMMER, *Physica 's-Grav.*, **3**, 672, 1936; *Comm. Kamerlingh Onnes Lab.*, Leiden, 214d.  
W. J. DE HAAS, S. AOYAMA and H. BREMMER, *Comm. Kamerlingh Onnes Lab.*, Leiden, 214a; *Proc. Acad. Amst.*, **34**, 75, 1931.
11. W. J. DE HAAS, J. DE BOER and G. J. V. D. BERG, *Physica 's-Grav.*, **2**, 453, 1935; *Comm. Kamerlingh Onnes Lab.*, Leiden, 236d.
12. W. J. DE HAAS and G. J. V. D. BERG, *Physica 's-Grav.*, **3**, 440, 1936; *Comm. Kamerlingh Onnes Lab.*, Leiden, 241d.
13. W. J. DE HAAS and J. VOOGD, *Comm. Kamerlingh Onnes Lab.*, Leiden, *Suppl.* 73b; *Rapport No. 10 Congrès Int. d'Electr.*, Paris, 1932.
14. W. H. KEESOM and J. A. KOK, *Comm. Kamerlingh Onnes Lab.*, Leiden, 219d; *Proc. Acad. Amst.*, **35**, 301, 1932.
15. E. GRÜNEISEN and E. GOENS, *Zs. f. Phys.*, **44**, 615, 1927.  
E. GRÜNEISEN, *Zs. f. Phys.*, **46**, 151, 1927.
16. W. MEISSNER e.a., *Ann. d. Phys.*, **47**, 1001, 1915; **7**, 761 en 892, 1930; *Phys. Zs.*, **26**, 689, 1925; **27**, 725, 1926; **30**, 827, 1929; *Zs. f. Phys.* **38**, 647, 1926. Men zie verder <sup>15)</sup> en de dissertaties van G. J. V. D. BERG en J. DE BOER, Leiden, 1938 en 1935.
17. W. J. DE HAAS, J. DE BOER and G. J. V. D. BERG, *Physica 's-Grav.*, **1**, 1115, 1933-'34; *Comm. Kamerlingh Onnes Lab.*, Leiden, 233b.  
W. J. DE HAAS and G. J. V. D. BERG, *Physica 's-Grav.*, **3**, 440, 1936 en **4**, 683, 1937; *Comm. Kamerlingh Onnes Lab.*, Leiden, 214d en 249b.
18. W. J. DE HAAS, H. B. G. CASIMIR and G. J. V. D. BERG, *Physica 's-Grav.*, **5**, 225, 1938; *Comm. Kamerlingh Onnes Lab.*, Leiden, 251c.
19. W. F. GIAUQUE, J. W. STOUT and C. W. CLARK, *Phys. Rev.*, **51**, 1108, 1937.
20. W. G. BABER, *Proc. Roy. Soc.*, London (A), **158**, 383, 1937.
21. W. J. DE HAAS and J. DE BOER, *Physica 's-Grav.*, **1**, 609, 1933-'34; *Comm. Kamerlingh Onnes Lab.*, Leiden, 231c.



LITERATURE

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is arranged in several paragraphs and appears to be a list or index of references.

Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a continuation of the list or a concluding note.

## SUMMARY.

This thesis for the doctorate deals with the conduction of heat and electricity in metals. In chapter I a general outline is given of some of the theoretical results which are important in this connexion. Chapter II deals with the experimental methods used in the determinations of heatresistances, the results of which are described in chapter III.

The aim of *chapter I* is twofold:

*firstly* to enable the reader, who is not acquainted with the theory of metals to see without a study of the extensive litterature and its mathematical methods the place of the special problems considered in chapter III in the theory of metals as a whole.

*secondly* to give a comprehensive survey of the chief approximations made in the theories of metallic conduction and (as far as possible) their consequences on the final results; this to make possible a critical test of its results by experiment.

This program is outlined in § 1, in which a survey of the results of and difficulties in the classical theories is given. In § 2 the problems of cohaesion and crystal structure are discussed together with some of the methods used to attack these problems. In § 3 the conception of "free-electrons" is followed in its development from a hypothesis to a (partially understood) consequence of quantumtheory. A broad outline of the program of a statistical theory of the conduction of electricity by metals is given in § 4. It is emphasized that the most important assumption in all these theories is that the interaction of the electrons may be neglected, especially in the problem of heatconduction: they are so called one-electron theories. Following the line of thought of these theories, this assumption is made in the rest of this chapter. In §§ 5 and 6 our knowledge of the vibrations of the lattice, which influences some of the final results, is shown to be far from complete. The consequences of limiting the elastic spectrum by a maximum of frequency is gone into. This is essential for

one of the three results of Bloch on electrical conductivity given in § 8 (form. 3 and 3a) and in the analogous equation for the conduction of heat derived by Bremmer. This importance is due to the fact, that for small amplitudes the longitudinal waves only contribute to the scattering of the electrons; in comparing the experimental results with the theoretical predictions, this fact has not been taken into account up to now. In §§ 8—11 the results of the conductivity theories of Bloch, Peierls and Nordheim are summarized together with the suppositions and approximations made in their derivation. § 12 deals with the uncertainties arising from the identification of the ideal resistance with that of a „perfectly pure” metal.

In *chapter II* the two experimental methods used for the determinations of the heatresistances described in chapter III and some other possible methods are discussed. The reason that two different methods had to be worked out, is caused by the following two necessities:

*firstly* the necessity to make possible a check on the negligibility of the systematic errors;

*secondly* the necessity to be able to carry out measurements of heatresistances of samples of different form, i.e. as well of long thin wires as of thick, rather short, rods. The difficulties in the experiments and in the derivation of the results therefrom and estimations of the influence of systematic and accidental errors are paid attention to.

In *chapter III* the results of measurements made on lead (§ 2), tin (§ 3), a single crystal of tin (§ 4), silver (§ 5), gold (§ 6), platinum (§ 7) and a solution of tin in lead (§ 8) are given and they are compared with the theoretical predictions, summarized in chapter I, §§ 8—12. The measurements on lead (and tin) were carried out by both methods to check their reliability. The agreement between the results was satisfying. As a whole this research was undertaken to compare the final results of the theories of conduction with experiment. It is only by varying the purity of the metal, that one has a chance to verify the theoretical predictions for „perfectly pure” metals. Therefore the purity of the samples was varied, that of the purest being



as high as we could obtain. In some cases we varied the „chemical“ and „physical“ purity as well. It is only from the measurements of W. J. DE HAAS and G. J. v. D. BERG on gold, that one can conclude with certainty to a difference in influence of these different impurities. The minimum in the R-T-curve found by them with gold is discussed and a formula for the numerical description of their results is given in chapter III § 6.

The final conclusions, drawn from the numerical data given here and those found by other authors, given in § 9, are roughly as follows:

- 1°. The MATTHIESSEN-law is valid at heliumtemperatures. The identification of  $(R/R_0)_{1d}$  with that for a „perfectly pure“ metal is uncertain, due to the fact that  $z \gg (R/R_0)_{1d}$ . At hydrogen temperatures deviations of 10% of this law are usually found. The resistance is higher than predicted:  $R/R_0 = (1 + a) z$  with  $a \sim 0,1$  at 20 °K. If this is taken into account, the uncertainty in the extrapolation is small. The extrapolation will yield the  $R/R_0$  for a „perfectly pure“ metal.
- 2°. The uncertainties in the  $T^5$ -law due to those in the elastic spectrum (compare fig. I, 4) of Debye may be indicated by the possible variation of the exponent of T from 4 to 6. The experimental values found at hydrogen temperatures fall within these limits and vary from 4.5 to 4.9 for the metals considered here. If the metal is not very pure ( $z > 10^{-3}$ ), it is necessary to pay attention to the way in which one extrapolates. At about 10 °K the uncertainties in this extrapolation will render a verification of the  $T^5$ -law impossible in most cases. For Sn the deviations of the  $T^5$ -law are big, but those from a  $T^3$ -law for the specific heat are large too.
- 3°. The relation (3a) of I § 8 yields (for cubic metals) a resistance at low temperatures, which is much too high for all metals with a probable exception for the alkalimetals — K and Na. The less consequent relation (3) gives too low values for all cubic metals. If one takes into account, that (at low temperatures) the longitudinal waves contribute the far greater

part to the scattering of the electrons, one therefore must conclude, that the sign of the deviations from the relation of BLOCH is opposite to that expected by PEIERLS.

- 4°. The experimental data found here confirm the description by "Isotherme Geraden" given by GRÜNEISEN. The experimental value of  $L$  is usually found lower than the theoretical one (from 0 to 40 % in the different cases). For platinum at heliumtemperatures NORDHEIM's  $\zeta/LT$ -term is found to be  $\sim 22$  % too low.
- 5°. The  $T^2$ -law for the heatresistance at low temperatures is found to be in surprisingly close agreement with the data for platinum. In the other cases of gold and silver the agreement is far less good; nevertheless it cannot be excluded on account of the uncertainties in the extrapolation and in the elastic spectrum. In the cases of Pb and Sn this question remains open.
- 6°. BREMMER's equation (I, form. 9) yields the right order of the heatresistance (of Pb, Ag, Au, Pt) at low temperatures. The more consequent formula (9a) usually gives too high a value for  $\gamma$  if  $\mu$  and  $\Theta_{th}$  are derived from experimental data (I, form 4). The heatresistances of K and Na are unknown.

Thus one may summarize as follows:

The numerical descriptions of the experimental data by the final theoretical formulae is insufficient for tabulation purposes. Nevertheless one has to conclude, that if due attention is paid to the uncertainties, both in theory and experiment, the agreement proves to be sufficient.

## STELLINGEN.

### I.

Indien er behoefte mocht bestaan aan een „internationale temperatuurschaal” tusschen 15 en 300 °K, ware deze het best te definiëren met behulp van de loodweerstandsthermometer.

W. Nernst, Berl. Ber. 1911, 306.

### II.

De poging van SIMON een verklaring te geven van het onverwacht groote verschil, dat bij de alkali metalen, tusschen de waarden van de DEBIJE-constanten  $\Theta$ , berekend uit de electriche en die, berekend uit de thermische gegevens zou optreden, is overbodig; het bestaat niet.

F. Simon, Berl. Ber., 33, 477, 1926.

### III.

De invoering van een „grensfrequentie” bij de berekening van het elastische spectrum van een materiaal leidt o.a. tot een onjuiste verhouding van het totale aantal transversale en longitudinale eigen-trillingen in een vaste stof.

P. Debye, Ann. d. Phys., 39, 789, 1912.

### IV.

De onderstelling, dat  $\frac{d \log \nu}{d \log v}$  gelijk aan een constante  $\gamma$  is, welke GRÜNEISEN bij zijn beschouwingen over de toestandsvergelijking van vaste stoffen voor de eigen-trillingen opstelde, kan men met zin op de „vrije” electronen in een metaal toepassen, met  $\gamma \cong 2/3$ .

E. Grüneisen, Ann. d. Phys., 39, 257, 1912.

### V.

Het ware gewenscht na te gaan of de uitzettingscoëfficiënt van metalen bij voldoende lage temperaturen inderdaad evenredig is met de absolute temperatuur, zooals te verwachten is.

Bij de metalen, voor welke de bijdrage van de soortelijke warmte afkomstig van de „vrije” electronen reeds bij betrekkelijk hooge temperaturen vergelijkbaar wordt met de soortelijke warmte afkomstig van het rooster, ware dit het gemakkelijkste te constateeren.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

III  
Faint, illegible text in the middle section of the page.

Faint, illegible text in the lower middle section of the page.

Faint, illegible text at the bottom of the page, above the stamp.



## VI.

ZERNIKE gaat bij zijn behandeling van het probleem van de constructie van zeer gevoelige galvanometers van een willekeurige onderstelling uit.

F. Zernike, Proc. Kon. Acad. Amst., 24, 239, 1926.

## VII.

Het is te verwachten, dat bij zeer lage temperaturen de vormafhankelijkheid van het warmtetransport door een lang cilindrisch, niet metalliek één-kristal in de as-richting, tengevolge van een tusschen de uiteinden aangebracht temperatuursverschil, nòch gegeven wordt door een evenredigheid met  $\frac{O}{l}$ , zooals bij niet te lage temperaturen het geval is, nòch door een evenredigheid met  $\frac{O \cdot d}{l}$  zooals bij helium temperaturen optreedt, doch door een evenredigheid met  $O$ .

W. J. de Haas en Th. Biermasz, Physica, 's-Grav., 5, 47, 1938.  
H. B. G. Casimir, Physica 's-Grav., 5, 495, 1938.

## VIII.

De afleiding, welke E. BLOCH geeft voor de formule voor de strooming van een Knudsen-gas door een cilindrische buis, is inconsequent.

Eugène Bloch, The kinetic theory of gases, § 44.

## IX.

Ten onrechte pretendeeren Mc. MILLAN, COLE en RITCHIE, dat hun methode ter bepaling van de concentratie van gasvormige olifinen door middel van katalytische hydreeing een nauwkeurigheid van enkele promilles toelaat, zonder dat eenige correctie op de aflezing der gasvolumina noodzakelijk is.

W. A. Mc. Millan, H. A. Cole and A. V. Ritchie, Ind. & Eng. Chem. Anal. Edit., 8, 105, 1936.  
C. A. L. Horstmann and F. E. C. Scheffer, Rec. Trav. Chim., 51, 143, 1932.

## X.

Bij de behandeling van de theorie van het licht op middelbare scholen ware het gewenscht van den beginne af de golf-theorie in te voeren en eerst later de geometrische optica hieruit als benaderde berekeningswijze af te leiden.

VI  
The first part of the investigation was the study of the  
influence of the various factors on the  
properties of the material.

VII  
The second part of the investigation was the study of the  
influence of the various factors on the  
properties of the material.

VIII  
The third part of the investigation was the study of the  
influence of the various factors on the  
properties of the material.

IX  
The fourth part of the investigation was the study of the  
influence of the various factors on the  
properties of the material.

X  
The fifth part of the investigation was the study of the  
influence of the various factors on the  
properties of the material.



