

14 K
70

35

DE CALORIMETRIE VAN ENKELE
METALEN BIJ ZEER LAGE
TEMPERATUREN

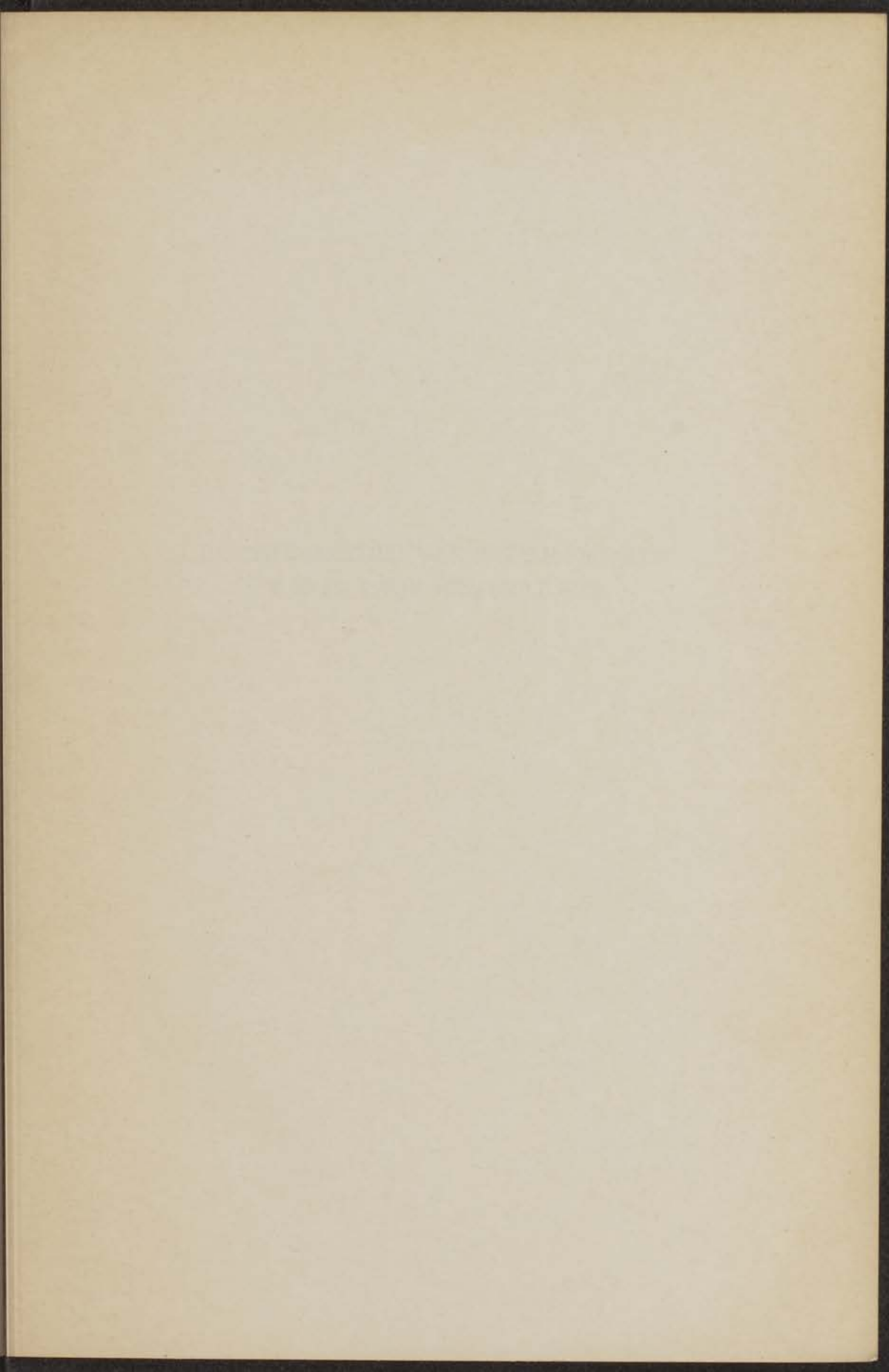
J. A. KOK

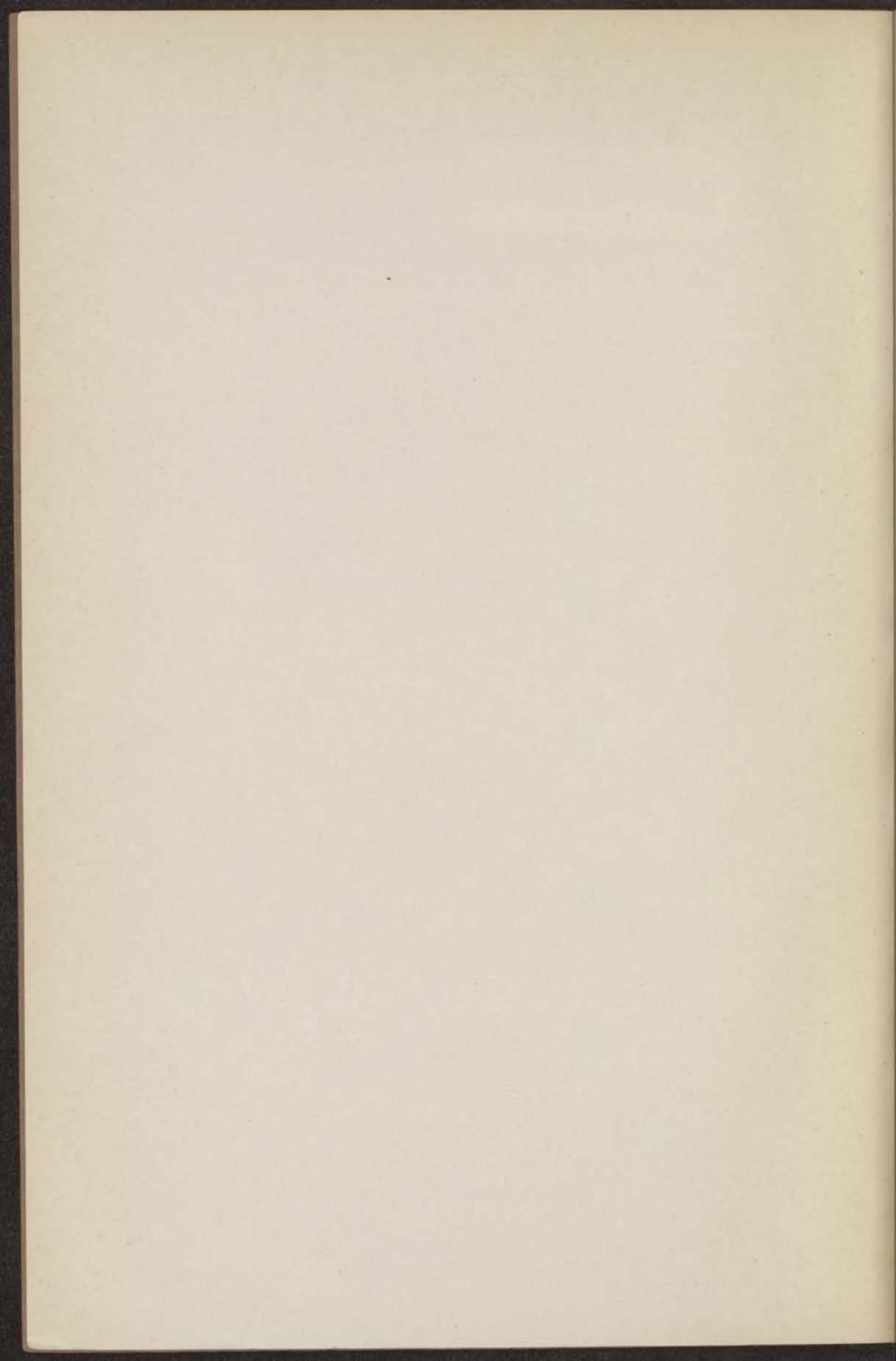
BIJHOEF
CORLIACHS LABORATORIA
P. 100 RA LEIDEN
Tel: 071 - 527 18 65 / 67

Universiteit Leiden



1 481 164 5





DE CALORIMETRIE VAN ENKELE METALEN
BIJ ZEER LAGE TEMPERATUREN.

JOHANNES VAN DER BEEK.

THE HISTORY OF THE
CITY OF BOSTON

DE CALORIMETRIE VAN ENKELE METALEN
BIJ ZEER LAGE TEMPERATUREN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP
GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
DR. W. VAN DER WOUDE, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,
VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 28
JUNI 1935 DES NAMIDDAGS TE DRIE UUR

DOOR

JOHANNES ANTONIE KOK,

GEBBORN TE 'S-GRAVENHAGE

— 1935 —

N.V. DRUKKERIJ HUETINCK — 'S-GRAVENHAGE

Aan mijn Ouders
Aan mijn Verloofde.

THE
LIBRARY

Promotor: Prof. Dr. W. H. KEESOM.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

INHOUD.

HOOFDSTUK I. Problemen en theorieën.

§ 1.	Inleiding	blz. 1
§ 2.	De formule van DEBYE en de afwijkingen daarvan bij niet-suprageleiders	„ 1
§ 3.	De thermodynamica van suprageleiders	„ 7
§ 4.	Enige opmerkingen over de warmtecapaciteit van de electronen in de suprageleidende en in de niet-suprageleidende toestanden	„ 19

HOOFDSTUK II. Methode, hulpmiddelen en berekeningen.

§ 1.	Instrumenten en algemene meetmethode	„ 24
§ 2.	De berekeningen, de daarbij voorkomende correcties en de meetnauwkeurigheid	„ 28

HOOFDSTUK III. De atoomwarmten van zilver en zink in de niet-suprageleidende toestand.

§ 1.	De atoomwarmte van zilver van 1.35 tot 20.3 °K.	„ 39
§ 2.	De afname van de waarden van θ naar lage temperaturen bij zink en zilver	„ 44
§ 3.	Discussie over de oorzaak van de afname van de waarden van θ . De soortelijke warmte van de vrije electronen	„ 53

HOOFDSTUK IV. Calorimetrie van de suprageleiders tin en thallium.

§ 1.	De atoomwarmte van tin bij het sprongpunt	„ 59
§ 2.	Algemene beschouwing over de calorimetrie van thallium	„ 65
§ 3.	De atoomwarmte van thallium in het heliumgebied	„ 70
§ 4.	De latente warmte bij de overgang van suprageleidend in niet-suprageleidend thallium in een magnetisch veld	„ 76
§ 5.	Metingen betreffende de atoomwarmte van thallium, zonder magnetisch veld, maar met persistente stromen	„ 87
§ 6.	De atoomwarmte van niet-suprageleidend thallium bij zeer lage temperaturen	„ 92
§ 7.	De afkoeling door adiabatiscche magnetische verstoring van de suprageleiding	„ 95
§ 8.	Samenvatting van enige in dit hoofdstuk vermelde resultaten	„ 96
§ 9.	Verdere vooruitzichten.	„ 97
	Summary	„ 99

INDEX

CONTENTS

Introduction 1

Chapter I. The History of the Church 15

Chapter II. The Doctrine of the Church 35

Chapter III. The Ministry of the Church 55

Chapter IV. The Sacraments of the Church 75

Chapter V. The Church and the World 95

Chapter VI. The Church and the Future 115

Chapter VII. The Church and the Nations 135

Chapter VIII. The Church and the Millennium 155

Chapter IX. The Church and the Kingdom of God 175

Chapter X. The Church and the Kingdom of Christ 195

Chapter XI. The Church and the Kingdom of Heaven 215

Chapter XII. The Church and the Kingdom of Glory 235

Chapter XIII. The Church and the Kingdom of Life 255

Chapter XIV. The Church and the Kingdom of Peace 275

Chapter XV. The Church and the Kingdom of Joy 295

Chapter XVI. The Church and the Kingdom of Love 315

Chapter XVII. The Church and the Kingdom of Grace 335

Chapter XVIII. The Church and the Kingdom of Mercy 355

Chapter XIX. The Church and the Kingdom of Truth 375

Chapter XX. The Church and the Kingdom of Righteousness 395

Chapter XXI. The Church and the Kingdom of Holiness 415

Chapter XXII. The Church and the Kingdom of Purity 435

Chapter XXIII. The Church and the Kingdom of Wisdom 455

Chapter XXIV. The Church and the Kingdom of Power 475

Chapter XXV. The Church and the Kingdom of Wealth 495

Chapter XXVI. The Church and the Kingdom of Honor 515

Chapter XXVII. The Church and the Kingdom of Fame 535

Chapter XXVIII. The Church and the Kingdom of Glory 555

Chapter XXIX. The Church and the Kingdom of Life 575

Chapter XXX. The Church and the Kingdom of Peace 595

Chapter XXXI. The Church and the Kingdom of Joy 615

Chapter XXXII. The Church and the Kingdom of Love 635

Chapter XXXIII. The Church and the Kingdom of Grace 655

Chapter XXXIV. The Church and the Kingdom of Mercy 675

Chapter XXXV. The Church and the Kingdom of Truth 695

Chapter XXXVI. The Church and the Kingdom of Righteousness 715

Chapter XXXVII. The Church and the Kingdom of Holiness 735

Chapter XXXVIII. The Church and the Kingdom of Purity 755

Chapter XXXIX. The Church and the Kingdom of Wisdom 775

Chapter XL. The Church and the Kingdom of Power 795

Chapter XLI. The Church and the Kingdom of Wealth 815

Chapter XLII. The Church and the Kingdom of Honor 835

Chapter XLIII. The Church and the Kingdom of Fame 855

Chapter XLIV. The Church and the Kingdom of Glory 875

Chapter XLV. The Church and the Kingdom of Life 895

Chapter XLVI. The Church and the Kingdom of Peace 915

Chapter XLVII. The Church and the Kingdom of Joy 935

Chapter XLVIII. The Church and the Kingdom of Love 955

Chapter XLIX. The Church and the Kingdom of Grace 975

Chapter L. The Church and the Kingdom of Mercy 995

HOOFDSTUK I.

Problemen en theorieën.

§ 1. *Inleiding.*

De onderzoekingen betreffende de soortelijke warmten van metalen bij lage temperaturen, die sedert 1913 in het KAMERLINGH ONNES-laboratorium te Leiden uitgevoerd worden, hadden tot nu toe voornamelijk betrekking op:

- 1e. de verificatie van de formule van DEBIJE en de studie van de afwijkingen daarvan bij niet-suprageleiders, en
- 2e. de bestudering van de calorimetrische eigenschappen van suprageleiders, aanvankelijk zonder magnetisch veld, later ook in een magnetisch veld.

§ 2. *De formule van DEBIJE en de afwijkingen daarvan bij niet-suprageleiders.*

Het is een welbekend feit, dat de wet van DULONG en PETIT ¹⁾, die bij ongeveer 300 °K. voor bijna ieder element schijnt te gelden, niet geldig is bij lagere temperaturen. Dit wordt veroorzaakt door het feit, dat bij lagere temperaturen (en bij hogere frequenties van de resonatoren in het kristalrooster, dat wij beschouwen) de equipartitiewet ²⁾ niet meer toegepast mag worden.

De theorie der quanta van PLANCK ³⁾ kon daarvan een verklaring geven. De gemiddelde energie van een oscillator, die bij een absolute temperatuur T met een frequentie ν harmonisch

1) P. L. DULONG en A. TH. PETIT. Ann. chim. phys. (2), **10**, 195, 1819.

2) J. C. MAXWELL. Scientific papers II, 727.

L. BOLTZMANN. Wien. Sitz. Ber. (2) **63**, 712, 1871.

3) M. PLANCK. Ann. d. Phys. (4) **1**, 69, 1900.

trilt, bedraagt, indien wij hier van de nulpuntsenergie afzien, voor één vrijheidsgraad:

$$\overline{\varepsilon_v} = \frac{h\nu}{\frac{h\nu}{kT} e - 1}. \quad (1)$$

Door aan te nemen, dat de eigentrillingen van het kristalrooster monochromatisch zijn, was EINSTEIN¹⁾ in staat, de inwendige energie²⁾ te berekenen van een kristal. De atoomwarmte wordt dan:

$$C_v = 3 R \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\Theta/T}}{\left(\frac{\Theta}{T} e^{\Theta/T} - 1\right)^2}. \quad (2)$$

$$\left(\Theta = \frac{h\nu}{k}\right).$$

Deze formule toont inderdaad duidelijk aan, dat C_v bij lage $\frac{\nu}{T}$ tot de klassieke waarde $3 R = 5.959 \text{ cal/}^\circ\text{K}^3$) en bij hoge $\frac{\nu}{T}$ tot 0 nadert.

Zoals DEBIJE⁴⁾ en BORN en v. KÁRMÁN⁵⁾ aangaven, is het echter beter om aan te nemen, dat er een dispersie van de frequenties van de oscillatoren van het rooster bestaat.

Hoewel de formule van DEBIJE meer vereenvoudigende veronderstellingen bevat dan die van BORN en v. KÁRMÁN, is zij toch de enige, die op het ogenblik practisch veel toegepast wordt. De formule van DEBIJE luidt:

$$C_v = 3 R \left\{ 12 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{3 \frac{\Theta}{T}}{e^{\Theta/T} - 1} \right\}^6. \quad (3)$$

1) A. EINSTEIN. Ann. d. Phys. (4) **22**, 180, 800, 1907.

2) Eigenlijk alleen weer het verschil van de energie met de nulpuntsenergie.

3) Voor de numerieke constanten zijn hier steeds gebruikt de opgaven van RAYMOND T. BIRGE. Suppl. Phys. Rev. **1**, 1 Juli 1929.

4) P. DEBIJE. Ann. d. Phys. (4) **39**, 789, 1912.

5) M. BORN en TH. VON KÁRMÁN. Phys. Zs. **13**, 297, 1912; **14**, 15 en 65, 1913. M. BORN, ibid. **15**, 185, 1914.

6) Tabellen van functie's van EINSTEIN en DEBIJE bevinden zich in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, Erster Ergänzungsband, 702-707; Handbuch der Physik X, 364-370.

waarin $\Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}$; ν_{\max} is de maximale frequentie, die voorkomt in het spectrum van de eigentrillingen van het kristalrooster.

Voor hogere temperaturen geeft deze formule eveneens weer de klassieke waarde, terwijl zij bij lage temperaturen of hoge ν_{\max} overgaat in

$$C_v = 464.4 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3. \quad (4)$$

Voor $\Theta > 12 T$ is het verschil tussen de C_v 's, berekend volgens de formules (3) en (4), niet meer dan 1%.

Daar de maximale frequentie ν_{\max} , evenals het smeltpunt en de elasticiteitsconstanten, afhangt van de krachten, die de oscillatoren van het kristalrooster op elkaar uitoefenen, is het niet te verwonderen, dat tussen verschillende van deze grootheden zekere relaties bestaan.

De formule van LINDEMANN¹⁾ bv. geeft een betrekking tussen de waarde van Θ , de absolute smeltpuntstemperatuur T_s , het atoomgewicht A en het atoomvolume bij het absolute nulpunt V_0 , nl.:

$$\Theta = 134 T_s^{1/2} A^{-1/2} V_0^{-1/3}. \quad (5)$$

Met behulp van de grootheden T_s , A en V_0 kan men dus voor een willekeurige temperatuur de atoomwarmte van ieder element berekenen²⁾.

Afwijkingen van de wet van DEBIJE treden op, voor zover wij kunnen nagaan, indien:

1e. de eigentrillingen van het kristalrooster niet harmonisch zijn³⁾;

1) F. A. LINDEMANN. Phys. Zs. **11**, 609, 1910. Zie ook: A. MAGNUS en F. A. LINDEMANN. Zs. f. Elektrochem. **8**, 269, 1910.

W. NERNST en F. A. LINDEMANN. Zs. f. Elektrochem. **17**, 817, 1911.

H. KAMERLINGH ONNES. Comm. No. 123. P. DEBIJE. Ann. d. Phys. (4)

39, 789, 1912. A. EINSTEIN. Ann. d. Phys. (4) **34**, 170, 590, 1911.

E. GRÜNEISEN. Ann. d. Phys. (4) **39**, 291, 1912.

2) De aldus berekende waarden van Θ komen goed overeen met die, bepaald uit C_v 's, behorende bij zeer lage temperaturen, mits wij de werkelijke maximale frequentie van het rooster nemen (zie blz. 6).

3) E. SCHRÖDINGER. Zs. f. Phys. **11**, 170, 1922.

- 2e. het spectrum van die trillingen niet continu¹⁾, of de benadering van het kristalrooster door een continuum niet voldoende is²⁾;
- 3e. twee verschillende quantumtoestanden van de atomen mogelijk zijn³⁾;
- 4e. een eventueele rotatie van moleculen of delen van moleculen in het kristal niet verwaarloosd mag worden⁴⁾;
- 5e. wegens de aanwezigheid van magnetische momenten verschillende energie-niveau's kunnen worden ingenomen⁵⁾;
- 6e. er geen rekening gehouden is met de geleidingselectronen;
- 7e. ferromagnetische eigenschappen hun invloed doen gelden⁶⁾.

De grootte van de afwijkingen van de wet van DEBIJE is, met uitzondering van de onder het 3e, 4e, en gedeeltelijk van die onder het 6e genoemde, moeilijk aan te geven. In het algemeen zijn de gemaakte pogingen om de experimenteel gevonden afwijkingen te verklaren, niet zeer geslaagd te noemen.

Er is echter wel reeds iets te zeggen over de bijdrage van de geleidingselectronen. In electriciteitsgeleiders is, zooals men algemeen aanneemt, steeds een gedeelte van de electronen (waarschijnlijk alleen van de electronen van de buitenste schaal, of valentie-electronen) gedurende enige tijd min of meer vrij van de invloed van de atomen van het kristalrooster. Zij zijn dus in staat, zich tussen de atomen te bewegen (electriciteitsgeleiding). In eerste benadering heeft b.v. SOMMERFELD de invloed van de atomen of ionen van het rooster op de electronen verwaarloosd. Een uitzondering dienen de atomen van het oppervlak te maken, die de electronen beletten, uit de geleider te treden.

- 1) M. BORN en M. BLACKMAN. *Zs. f. Phys.* **82**, 551, 1933; M. BLACKMAN. *Zs. f. Phys.* **86**, 421, 1933; *Proc. Roy. Soc. (A)*, **149**, 117, 126, 1935.
- 2) M. BORN en TH. VON KARMAN, l.c.
- 3) W. SCHOTTKY. *Phys. Zs.* **22**, 1, 1921; **23**, 9 en 448, 1922.
F. SIMON. *Sitz. Ber. Pr. Akad. d. Wiss.* 447, 1926.
- 4) L. PAULING. *Phys. Rev. (2)*, **36**, 430, 1930. R. H. FOWLER. *Proc. Roy. Soc. (A)*, **149**, 1, 1935. J. FRENKEL, O. TODES en S. ISMAILOW. *Acta Physicochimica U.S.S.R.* **1**, 97, 1934.
- 5) N. KÜRTI en F. SIMON. *Naturw.* **21**, 178, 1933.
W. F. GIAUQUE en D. P. MAC DOUGALL. *Phys. Rev.* **44**, 236, 1934.
- 6) F. BLOCH. *Zs. f. Phys.* **57**, 545, 1929; **61**, 206, 1930. W. HEISENBERG *Zs. f. Phys.* **49**, 619, 1928.

Hij neemt dus in eerste benadering aan, dat deze zg. „vrije” electronen zich bewegen als de atomen van een éénatomig gas, dat zich bevindt in een vat met de afmetingen van de electriciteitsgeleider.

Het is niet goed mogelijk, dat dit gas onderworpen zou zijn aan de BOLTZMANN-statistiek¹⁾, omdat dan de atoomwarmte van het electronengas $\frac{3}{2} R$ zal bedragen, indien het aantal vrije electronen gelijk is aan het aantal atomen, en dit surplus is, althans bij lage temperaturen, nooit waargenomen.

KEESOM wees erop, dat deze kwestie zou kunnen worden opgelost door de theorie der quanta toe te passen op de translatie-energie van de vrije electronen²⁾. Het is dan te verwachten, dat de supplementaire warmtecapaciteit, afkomstig van de electronen, veel minder wordt, dan uit de klassieke theorie zou volgen.

De FERMI-DIRAC-statistiek verschafte een middel, om de verhoging van de specifieke warmte door de vrije electronen quantitatief te berekenen.

SOMMERFELD³⁾ kwam nu, door verwaarlozing van de krachten, die de ionen van het rooster op de electronen uitoefenen⁴⁾ en door toepassing van bovengenoemde statistiek, tot de volgende formules voor de nulpuntsenergie (E_0) en de warmtecapaciteit (α) van de vrije electronen:

$$E_0 = \frac{4\pi V h^2}{5 m} \left(\frac{3nN}{8\pi V} \right)^{5/3} \quad (6)$$

$$= 8.24 \times 10^{-35} V \left(\frac{nN}{V} \right)^{5/3} \quad \text{cal} \quad (6a)$$

$$= 3.58 \times 10^5 V^{-2/3} n^{5/3} \quad \text{cal}, \quad (6b)$$

1) L. BOLTZMAN. Wien. Sitz. Ber. (2) 63, 712, 1871.

2) W. H. KEESOM. Wolfskehlwoche Göttingen 1913, blz. 194.

W. H. KEESOM. Suppl. Comm. Nos. 30a en 30b. Dit principe was reeds toegepast op de translatie-energie van de atomen van éénatomige gassen door H. TETRODE. Phys. Zs. 14, 212, 1913 en A. SOMMERFELD. Wolfskehlwoche Göttingen, 125, 1913.

3) A. SOMMERFELD. Zs. f. Phys. 47, 1, 1928.

Dezelfde formules waren reeds afgeleid voor een éénatomig gas door W. PAULI Jr. Zs. f. Phys. 41, 81, 1927.

4) Een geval, waarbij die krachten niet mogen verwaarloosd worden, doet zich bv. voor bij nikkel: W. H. KEESOM en C. W. CLARK. Physica, 2, 230, 1935.

$$a = \frac{\pi^2 n m k}{h^2} \left(\frac{8 \pi V}{3 n N} \right)^{2/3} R T \quad (7)$$

$$= 3.85 \times 10^{-13} V \left(\frac{n N}{V} \right)^{1/3} T \text{ cal/}^\circ\text{K} \quad (7a)$$

$$= 3.26 \times 10^{-5} V^{2/3} n^{1/3} T \text{ cal/}^\circ\text{K.} \quad (7b)$$

Hierin is m de massa van één electron, n het aantal vrije electronen per atoom, N het getal van AVOGADRO, V het atoom-volume bij de beschouwde temperatuur, terwijl h , k en R de algemeen aangenomen betekenis hebben.

De laatste formule zullen wij in het vervolg, ter wille van de korthed, vervangen door:

$$a = \gamma T. \quad (7c)$$

We hebben formule (7) geverifieerd voor zilver en zink¹⁾, waar zij een schijnbare afname van de waarden van Θ naar lage temperaturen te voorschijn roept. Stellen wij de schijnbare waarde van Θ gelijk ϑ , dan volgt uit:

$$464.4 \left(\frac{T}{\vartheta} \right)^3 = 464.4 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 + \gamma T, \quad (8)$$

dat ϑ niet onafhankelijk van de temperatuur kan zijn, maar dat voor $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$ ook $\vartheta \rightarrow 0$.²⁾ Bij zeer lage temperaturen heeft γT een overwegende invloed, bij iets hogere temperaturen de kubische term.

Door verschillende theoretici is nu getracht, om ook de invloed van de ionen op de z.g. vrije electronen in rekening te brengen. BLOCH³⁾ verving het kristalrooster door een drievoudig periodiek potentiaalveld en berekende, dat bij lage temperaturen de supplementaire warmtecapaciteit van het electronengas lineair

1) W. H. KEESOM en J. A. KOK. Comm. No. 232d. Physica **1**, 770, 1934. Bij deze verificatie is dan n in beide gevallen gelijk aan 1 genomen.

2) In de nabijheid van het absolute nulpunt volgt ϑ de volgende vergelijking:

$$\vartheta = 242 V^{-2/9} n^{-1/9} T^{1/3}. \quad (8a)$$

Bij een zeer hoge temperatuur T_0 zal ϑ eveneens nul worden en wel bij

$$T_0 = 20.9 V^{-2/9} n^{-1/9} \Theta^{2/3}.$$

3) F. BLOCH. Zs. f. Phys. **52**, 555, 1928.

met de absolute temperatuur toeneemt, doch bij hogere temperaturen weer omgekeerd evenredig met T^2 afneemt.

De theorie van STUECKELBERG en MORSE¹⁾ bevat, evenals die van BLOCH, vele onbekende of moeilijk te berekenen constanten. De verificatie van de formules van BLOCH en van die van STUECKELBERG en MORSE stuit dus op bezwaren.

In Hoofdstuk III, § 3 zullen wij er echter op wijzen, dat de theorie van STUECKELBERG en MORSE mogelijk toch voor de kwalitatieve verklaring van sommige verschijnselen van belang kan zijn.

§ 3. *Thermodynamica van suprageleiders.*

A. De eerste pogingen, om de thermodynamica toe te passen op het verschijnsel der suprageleiding, zijn gedaan door BRIDGMAN²⁾ en KEESOM³⁾ in 1927. BRIDGMAN stelde voor, om een kringproces te beschouwen⁴⁾, bestaande uit twee isothermen en twee lijnen van constant magnetisch veld. KEESOM berekende de latente warmte, die aan een suprageleider toegevoegd moet worden, om naar de niet-suprageleidende toestand over te gaan, als functie van het verloop van de drempelwaarde-kromme. In deze formule ligt o.a. reeds opgesloten, dat bij het normale sprongpunt ($H = 0$) geen latente warmte bestaat.

Een sprong in de specifieke warmte was echter niet uitgesloten. Reeds in 1914 waren door KAMERLINGH ONNES en HOLST⁵⁾ voorlopige proeven met kwik genomen, die een negatief resultaat hadden, doch die ook slechts beoogden te onderzoeken, of er bij het sprongpunt een verandering in de grootteorde van de specifieke warmte plaats vond.

In 1928 onderzochten KEESOM en VAN DEN ENDE⁶⁾ de suprageleider lood, echter zonder een anomalie in de specifieke warmte te ontdekken. Waarschijnlijk is voor dit metaal de sprong in de specifieke warmte ten opzichte van de atoomwarmte van het kristalrooster te klein, om met de door hen bereikte nauwkeurigheid te kunnen worden waargenomen. Bovendien waren de aflezingen van

1) E. C. G. STUECKELBERG en PH. M. MORSE. Zs. f. Phys. **69**, 666, 1931.

2) P. W. BRIDGMAN. Rapp. et Disc. du 4ième Conseil Solvay, 286, 1927.

3) W. H. KEESOM, zelfde congres, 288, 1927.

4) In analogie met een kringproces van CARNOT.

5) H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST. Comm. No. 142c.

6) W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE. Comm. Nos. 203d en 213c.

de constantaan-weerstandsthermometer bij 7.2 °K. niet betrouwbaar, omdat bij die temperatuur de draad een weerstandsverandering onderging, waarschijnlijk door een kleine loodverontreiniging.

In 1931 echter werd door KEESOM en VAN DEN ENDE¹⁾ een sprong in de specifieke warmte van tin ontdekt bij het sprongpunt. Bij een nader onderzoek met verbeterde hulpmiddelen werd bevestigd, dat deze sprong optreedt bij de temperatuur, bij welke het metaal van de suprageleidende in niet-suprageleidende toestand overgaat²⁾.

Daaarna is RUTGERS³⁾ weer begonnen, de thermodynamica toe te passen op de verschijnselen van de suprageleiding, hetgeen leidde tot het opstellen van een formule voor het verband tussen de sprong in de specifieke warmte en de helling van de drempelwaarde-kromme in het H, T -diagram. Sedert die tijd is er een sterke wisselwerking geweest tussen de berekeningen van de theoretici en het experimentele werk. De thermodynamica is later voornamelijk sterk vooruitgebracht door het werk van GORTER, CASIMIR⁴⁾ en van KEESOM⁵⁾.

Één van de grote vraagstukken is hierbij steeds geweest: is de overgang van de suprageleidende naar de niet-suprageleidende toestand omkeerbaar of niet⁶⁾? In het geval van niet-omkeerbaarheid is het alleen mogelijk, grenswaarden aan te geven.

Het is echter zeer goed mogelijk, dat onder ideale omstandigheden (die wij zullen aangeven en behandelen), de overgang omkeerbaar is, hoewel in het algemeen een soms vrij gro'e hysteresis kan optreden.

Beschouwen wij b.v. eerst een kringproces ABCD (fig. 1), daarna een proces in omgekeerde richting, dan zien wij, dat de omkeerbaarheid van het kringproces niet zonder meer mogelijk is, daar bij het punt C altijd een zekere hysteresis optreedt. Deze hysteresis is dus de oorzaak, dat door het H, T -diagram de toestand van de suprageleider niet met voldoende nauwkeurigheid weergegeven wordt.

1) W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE. Comm. No. 219b.

2) W. H. KEESOM en J. A. KOK. Comm. No. 221e.

3) A. J. RUTGERS. zie P. EHRENFEST. Suppl. Comm. 75b. Nachtrag bei der Korrektur; ook: A. J. RUTGERS, Physica 1, 1055, 1933-1934.

4) C. J. GORTER. Arch. du Musée Teyler, 7, 378, 1933.

C. J. GORTER en H. B. G. CASIMIR. Physica 1, 306, 1933-1934.

5) W. H. KEESOM. College 1933.

6) BRIDGMAN en KEESOM l.c. bespraken deze moeilijkheid reeds uitvoerig.

De oudere opvatting luidt nu zo: bij het gaan van B naar C ontstaan persisterende stromen, die bij C uitdoven door het terugkeren van de weerstand, waardoor JOULE-warmte ontstaat. Het is niet mogelijk, in te zien, hoe er, bij een kringproces in tegengestelde richting, in C persisterende stromen zullen kunnen ontstaan, als de weerstand verdwijnt.

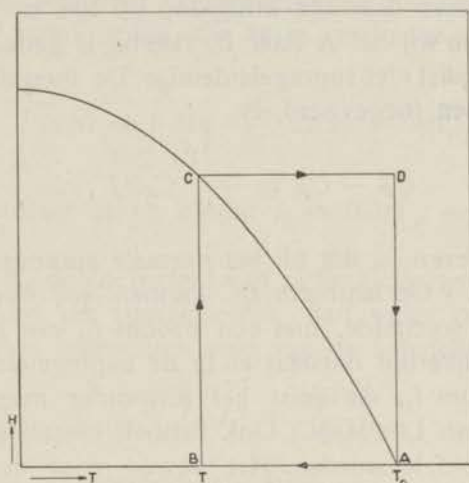


Fig. 1.

In 1933 echter ontdekten MEISSNER en OCHSENFELD¹⁾, dat de krachtlijnenverdeling in de omgeving van een suprageleider altijd (dus ook bij het gaan van D naar C), zó is, alsof de permeabiliteit van de suprageleider nul wordt, als men het sprongpunt passeert.

DE HAAS en Mevr. CASIMIR²⁾ onderzochten de grootte van het magnetisch veld binnen een cylinder van tin in de suprageleidende toestand. Hoewel de resultaten gecompliceerd waren, is het toch wel waarschijnlijk, dat in de suprageleidende toestand in het ideale geval (zuiver metaal, goede vorm van het blok) het inwendig magnetisch veld altijd nul is. Het is niet mogelijk, uit deze proeven met absolute zekerheid iets te con-

1) W. MEISSNER en R. OCHSENFELD. Die Naturwissenschaften **21**, 787, 1933.

2) W. J. DE HAAS en Mevr. J. M. CASIMIR-JONKER. Comm. No. 229d. Physica **1**, 291, 1934. Zie ook: G. N. RJABININ en L. W. SCHUBNIKOW. Nature, **134**, 286, 1934; **135**, 109, 1935; Phys. Zs. d. Sowjetunion, **5**, 641, 1934. W. MEISSNER, R. OCHSENFELD en F. HEIDENREICH. Zs. f. d. ges. Kälte-Industrie, **41**, 125, 1934. K. MENDELSSOHN en J. D. BABBIT. Nature, **133**, 459, 1934. T. C. KEELEY, K. MENDELSSOHN en J. R. MOORE. Nature, **134**, 773, 1934.

cluderen omtrent de al of niet omkeerbaarheid van het proces. Wij zullen daarom voorlopig de mogelijkheid openlaten, dat het kringproces onomkeerbaar¹⁾ is.

Wij denken ons²⁾ een weerstandsloze solenoïde (∞ lang), die opgevuld is met een cilindervormig blok van een supra-geleider. Wij beschouwen nu één gramatoom van die supra-geleider en passen daar een kringloop op toe, op de volgende wijze: Eerst gaan wij van A naar B. Hierbij is gedacht, dat in A het metaal nog juist niet-suprageleidend is. De thermische energie, die moet worden toegevoerd, is

$$U_B - U_A = - \int_T^{T_0} C_S dT, \quad (9)$$

aangezien bewezen is, dat bij het normale sprongpunt de latente warmte nul is.³⁾ De isotherm BC kunnen wij bewerkstelligen, door met de solenoïde, met een stroom i_1 , een veld H op te wekken. Tegelijkertijd ontstaat er in de supra-geleider een persisterende stroom i_2 , die juist het uitwendig magnetisch veld opheft. (Wet van LIPPMAN.) Ook behoeft hierbij geen warmte toe- of afgevoerd te worden. Het bewijs voor deze bewering wordt geleverd door onze magnetocalorische proeven (zie Hoofdstuk IV, § 8)⁴⁾. Derhalve:

$$U_C - U_B = 0. \quad (10)$$

Hierbij is gedacht, dat het metaal in C nog juist supra-geleidend is.

Gaan wij nu van C naar D, door thermische energie toe te voeren dan zullen wij bij C een latente warmte moeten toevoeren, terwijl in C ook persisterende stromen uitdoven door het terugkeren van de weerstand ($i_2 \rightarrow 0$), waardoor een inductiestoot in de solenoïde ontstaat. Er moet dus een zekere arbeid verricht worden om i_1 constant te houden. Om dit te verwezenlijken leggen wij een tegen-electromotorische kracht e aan.

1) W. H. KEESOM. College 1933.

2) Volgens een door A. BIJL en J. HAANTJES gemaakte opmerking. We volgen hier de afleiding, zoals die door Prof. KEESOM is gegeven.

3) W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE. Comm. No. 219b. W. H. KEESOM en J. A. KOK. Comm. No. 221e; Comm. No. 230e; Physica **1**, 175, 1934.

4) Zie ook formule (20), waarvan echter de toepassing op de supra-geleiden- de toestand aanvechtbaar is. Het is n.l. niet zeker, dat door H en T de toestand van de supra-geleider voldoende nauwkeurig bepaald wordt.

De weerstand van de solenoïde is zeer klein verondersteld en $\frac{di_1}{dt}$ is 0, dus

$$e - M \frac{di_2}{dt} = 0, \quad (11)$$

waarin M de coëfficiënt van wederkerige inductie van i_1 en i_2 is. Hieruit volgt onmiddellijk, dat de te verrichten arbeid is:

$$\int_0^{\infty} e i_1 dt = \int_0^{\infty} M i_1 \frac{di_2}{dt} dt = - M i_1 i_2, \quad (12)$$

omdat i_1 constant is en omdat $i_2 = 0$ bij $t = \infty$ en $i_2 = i_2$ bij $t = 0$.

Indien nu L_1 de coëfficiënt van zelfinductie is van de solenoïde en L_2 die van de suprageleider, dan volgt onmiddellijk: de energie van het magnetisch veld van de solenoïde is

$$\frac{1}{2} L_1 i_1^2 = \frac{H^2 V}{8 \pi}, \quad (13)$$

en die van de persisterende stromen:

$$\frac{1}{2} L_2 i_2^2 = \frac{H^2 V}{8 \pi} \cdot 1. \quad (14)$$

Het veld binnen de suprageleider is en blijft nul, als H kleiner dan de drempelwaarde blijft, dus:

$$\frac{1}{2} L_1 i_1^2 + \frac{1}{2} L_2 i_2^2 + M i_1 i_2 = 0. \quad (15)$$

En met behulp van (13) en (14) kan men hieruit afleiden:

$$M i_1 i_2 = - \frac{H^2 V}{4 \pi}. \quad (16)$$

1) Deze energie is gelijk aan de JOULE - warmte, die ontstaat door de uitdoving van de persisterende stromen in C. De inductiewet, toegepast op de persisterende stromen, geeft: $i_2 R_2 + L_2 \frac{di_2}{dt} = e_2 = 0$. Hierin is R_2 de weerstand, die is teruggekeerd bij de overgang naar de niet-suprageleidende toestand en e_2 de E.M.K., die hier nul is. Uit deze vergelijking volgt, dat de door het uitdoven van de persisterende stromen ontstane JOULE - warmte is: $\int_0^{\infty} i_2^2 R_2 dt = \frac{1}{2} L_2 i_2^2 (t=0) = \frac{H^2 V}{8 \pi}$.

Uit (12) en (16) volgt, dat we in totaal moeten toevoeren bij de overgang van de suprageleidende naar de niet-suprageleidende toestand in C:

$r + \frac{H^2 V}{4\pi}$. Dus:

$$U_D - U_C = r + \int_T^{T_0} C_n dT + \frac{H^2 V}{4\pi}. \quad (17)$$

r is hierbij de latente warmte in het punt C, C_n de specifieke warmte in de niet-suprageleidende toestand, die vrijwel onafhankelijk is van het aangelegde magnetisch veld.

Dit laatste is zeer gemakkelijk te bewijzen met behulp van een kringproces, geheel gelegen in de niet-suprageleidende toestand. Dan zal zijn (als S de entropie voorstelt en σ de magnetisatie¹⁾):

$$dS = \frac{C_H}{T} dT + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_H dH, \quad (18)$$

en hieruit volgt:

$$\left(\frac{\partial C_H}{\partial H} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_H. \quad (19)$$

Nu is σ zowel als de susceptibiliteit χ onafhankelijk van de temperatuur²⁾, zodat dus

$$\left(\frac{\partial C_H}{\partial H} \right)_T = 0.$$

Verder kan men zeer gemakkelijk bewijzen, dat ook geen

1) Deze formule is analoog aan de bekende betrekking

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp.$$

Daar $dQ = dU + pdv$ overeenkomt met $dQ = dU - Hd\sigma$, kan men in vele bekende formules p door H en v door $-\sigma$ vervangen.

2) W. PAULI. Zs. f. Phys. **41**, 81, 1927. L. LANDAU. Zs. f. Phys. **64**, 629, 1930. L. ROSENFELD. Naturw. **17**, 49, 1929. L. PAULING. Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 181, 1927.

Zie ook: E. VOGT. Erg. d. Exakt. Naturw. **XI**, 323, 1932 en P. M. VAN ALPHEN. Dissertatie Leiden 1933, blz. 30.

verandering van de entropie langs een isotherm mogelijk is, als wij de kromme van de drempelwaarden niet overschrijden. Uit (18) volgt namelijk:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_H, \quad (20)$$

en hierin is eveneens $\frac{\partial \sigma}{\partial T} = 0$. Gaan wij dus nu van D naar A, door het (oneindig langzaam) verminderen van i_1 , dan ontstaat er geen calorisch effect. Wij moeten echter voor die vermindering van i_1 negatieve arbeid verrichten, ten bedrage van:

$$U_A - U_D = - \frac{H^2 V}{8 \pi}. \quad (21)$$

Uit (9), (10), (17) en (21) volgt nu (toepassing van de eerste hoofdwet):

$$r = \int_T^{T_0} \Delta C \, dT - \frac{H^2 V}{8 \pi} \quad (22)$$

als wij definiëren: $\Delta C = C_s - C_n$.

Langs hetzelfde kringproces kunnen wij ook de entropietoename opschrijven, waarbij wij dienen rekening te houden met de mogelijkheid, dat in C een irreversibele overgang plaats vindt, waarbij een irreversibele entropietoename q in rekening gebracht zou moeten worden. Wij krijgen nu dus:

$$S_B - S_A = - \int_T^{T_0} \frac{C_s}{T} \, dT, \quad (23)$$

$$S_C - S_B = 0^2), \quad (24)$$

1) GORTER komt tot dezelfde uitkomst door toepassing van de formule $dQ = dU - Hd\sigma$. Dit betekent, dat wij alleen de toestand van het blok beschouwen, die zou ontstaan, indien wij de solenoïde konden verwijderen zonder veranderingen in de toestand van het blok aan te brengen, en niet zoals hier, de ruimte binnen de solenoïde. Het eindresultaat blijft dan hetzelfde.

2) Zie in dit verband formule (20).

$$S_D - S_C = \frac{r}{T} + \varrho + \int_{\dot{T}}^{T_0} \frac{C_p}{T} dT, \quad (25)$$

$$S_A - S_D = 0, \quad (26)$$

waaruit onmiddellijk volgt (toepassing van de tweede hoofdwet):

$$r + T\varrho = T \int_{\dot{T}}^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT, \quad (27)$$

hetgeen met de formule, die afgeleid is uit de eerste hoofdwet (22), geeft:

$$T\varrho = T \int_{\dot{T}}^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT - \int_{\dot{T}}^{T_0} \Delta C dT + \frac{H^2 V}{8\pi}, \quad (28)$$

en hieruit volgt, dat voor $T = T_0$, en $H = 0$ ook $\varrho = 0$, m.a.w., dat bij het normale sprongpunt de irreversibiliteit niet in acht behoeft te worden genomen. Dit lag echter reeds in onze aannamen opgesloten (zie verg. 23). (28) is nog door partiële integratie te herleiden tot:

$$T\varrho = - \int_{\dot{T}}^{T_0} dT \int_{\dot{T}}^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT + \frac{H^2 V}{8\pi}, \quad (28a)$$

Gaan wij nu deze vergelijking naar T differentiëren, dan zien we:

$$\varrho + T \frac{d\varrho}{dT} = \int_{\dot{T}}^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT + \frac{V}{4\pi} H \frac{dH}{dT}, \quad (29)$$

waaruit volgt, dat dan ook $\left(\frac{\partial \varrho}{\partial T}\right)_{T_0} = 0$.

Differentiëren wij (29) nu nog eens naar T , dan volgt:

$$2 \frac{d\varrho}{dT} + T \frac{d^2 \varrho}{dT^2} = - \frac{\Delta C}{T} + \frac{V}{8\pi} \frac{d^2(H^2)}{dT^2}. \quad (30)$$

Voor $T = T_0$ leidt dit tot:

$$T_0 \frac{d^2 \varrho}{dT^2} = - \frac{\Delta C_0}{T_0} + \frac{V}{4\pi} \left(\frac{dH}{dT} \right)_{T_0}^2, \quad (31)$$

Is nu het tweede differentiaalquotient van ϱ ook 0 voor $T = T_0$, dan geldt de formule van RUTGERS:

$$\Delta C_0 = \frac{VT_0}{4\pi} \left(\frac{dH}{dT} \right)_{T_0}^2. \quad (32)$$

Aan deze formule wordt voldaan door de metalen tin en thallium, zodat daarbij met voldoende benadering voldaan wordt aan de voorwaarde $\left(\frac{d^2 \varrho}{dT^2} \right)_{T_0} = 0$.

De formules (27), (28a), (29) en (30) gaan zonder meer over in de volgende, voor het geval de overgang omkeerbaar blijkt te zijn langs de gehele kromme van de drempelwaarden:

$$r = T \int_{\ddagger}^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT, \quad (27a)$$

$$\int_{\ddagger}^{T_0} dT \int_{\ddagger}^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT = \frac{H^2 V}{8\pi}, \quad (28b)$$

$$\int_{\ddagger}^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT = - \frac{VH}{4\pi} \frac{dH}{dT}, \quad (29a)$$

$$\Delta C = \frac{VT}{8\pi} \frac{d^2(H^2)}{dT^2}. \quad (30a)$$

Uit (27a) en (29a) volgt nog de formule¹⁾:

$$r = - \frac{VHT}{4\pi} \frac{dH}{dT}, \quad (33)$$

waarop we reeds wezen op blz. 7.

Volgens het theorema van NERNST is bij 0°K het entropieverschil r/T tussen de suprageleidende en de niet-suprageleidende fasen nul. Hieruit volgt, in verband met (33), dat bij 0°K δH , of, wat waarschijnlijker is, dH/dT gelijk nul moet zijn.

Door in formule (27a) eveneens $r/T = 0$ te stellen voor 0°K verkrijgen wij de formule:

¹⁾ W. H. KEESOM. Rapp. et. Disc. du 4ième Conseil Solvay, 288, 1927.

$$\int_0^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT = 0. \quad (29b)$$

Deze relatie is eveneens interessant, daar men haar enigermate experimenteel kan verifiëren. Een gevolg van deze formule is nl., dat het teken van ΔC niet altijd positief kan zijn.

C. Indien echter de overgang in het punt C reversibel is, hoe is dan te verklaren, dat het verschijnsel van het verdwijnen van de persisterende stromen eveneens omkeerbaar is?

De proeven van MEISSNER en OCHSENFELD en van DE HAAS en Mevr. CASIMIR hebben bewezen, dat in sommige gevallen het magnetisch veld geheel of gedeeltelijk uit de suprageleider wordt gedrongen bij het passeren van het punt C bij het afkoe-len ¹⁾. Deze uitkomst is zeer vreemd. Immers, volgens de oudere opvattingen is $\frac{H^2 V}{8\pi}$ de JOULE-warmte van de persisterende stromen tijdens het niet-suprageleidend worden. Hoe het uitdoven reversibel kan zijn, is een raadsel.

Er moet blijkbaar iets anders aan de hand zijn. Het verdwijnen van de persisterende stromen is waarschijnlijk niet het gevolg van optreden van weerstand, maar van het doordringen van het magnetisch veld.

Het is dan goed, onze afleidingen nog eens na te gaan, om te zien, wat er gebeurt bij het passeren van de drempelwaarde-kromme C \rightarrow D. Immers dan mag M niet constant gesteld worden, zoals in de boven gegeven afleiding is gedaan.

Ter bepaling van de te verrichten arbeid gebruiken wij de vergelijking van LAGRANGE: de energie van het veld zij τ , een kinetische energie.

Dan is

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \tau}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial \tau}{\partial q} = F. \quad (34)$$

In dit geval toegepast, is nu:

q = de doorgestroomde hoeveelheid electriciteit,

$\dot{q} = i_1$ en $F = e$.

¹⁾ Dit kan men niet verklaren met de oude inductiewetten. Nieuwe electro-magnetische vergelijkingen voor suprageleiders werden opgesteld door F. en H. LONDON. Proc. Roy. Soc. (A) **149**, 71, 1935, Physica **2**, 341, 1935; R. BECKER, G. HELLER en F. SAUTER. Zs. f. Phys. **85**, 772, 1933.

$$e = \frac{d}{dt} \frac{\partial \tau}{\partial i_1}, \quad (35)$$

$$\tau = \mu \frac{H^2 V}{8 \pi}. \quad (36)$$

Bij het passeren van C verandert de permeabiliteit μ van 0 tot 1. Dus de te verrichten arbeid is:

$$\int_0^\infty e i_1 dt = \int_0^\infty i_1 \frac{d}{dt} \frac{\partial \tau}{\partial i_1} dt = 1)$$

$$\int_0^\infty \frac{d}{dt} i_1 \frac{\partial \tau}{\partial i_1} dt = 2) \quad 2 \tau \Big|_0^{\frac{HV}{8\pi}} = \frac{H^2 V}{4 \pi} 3).$$

Dit is dezelfde energie, die wij vroeger hebben afgeleid. Daarvan dient de helft om de energie van het veld te leveren. Hoe de andere helft aan het metaal wordt overgedragen, is niet duidelijk, aangezien er geen JOULE-warmte ontwikkeld wordt.

Het binnendringen van het magnetisch veld is volgens deze opvatting als primair, het optreden van de weerstand als secundair verschijnsel te beschouwen. Het zal dan van de vorm en de oriëntatie van de suprageleider afhangen, of dit binnendringen plotseling geschiedt of in een temperatuurgebied of een interval van de sterkte van het magnetisch veld.

D. Het is zeer voordelig voor de berekeningen, de thermische potentiaal $Z (= U - TS - H\sigma)$ in te voeren. Volgens GORTER en CASIMIR⁴⁾ is nl. in de suprageleidende toestand bij een temperatuur T ⁵⁾:

1) Omdat i_1 constant is.

2) Omdat τ een quadratische functie van i_1 is.

3) Deze afleiding is van Prof. W. H. KEESOM, College 1934.

4) C. J. GORTER en H. B. G. CASIMIR, I.C.

5) In de suprageleidende toestand is $\sigma = \frac{-\kappa HV}{4\pi}$, voor de niet-suprageleidende toestand d.e.t. is $\sigma = 0$ gesteld.

$$Z_s = T \int_{\dot{T}}^{T_0} \frac{C_s}{T} dT - \int_{\dot{T}}^{T_0} C_s dT + \frac{\kappa H^2 V}{8\pi} + AT + B \quad (37)$$

en voor de normale toestand:

$$Z_n = T \int_{\dot{T}}^{T_0} \frac{C_n}{T} dT - \int_{\dot{T}}^{T_0} C_n dT + AT + B, \quad (38)$$

waarin A en B integratie-constanten zijn en waarin κ alleen gelijk gelijk is aan 1, als de vorm van de beschouwde suprageleider een lange cylinder of langgerekte rotatie-ellipsoïde is, met de as evenwijdig aan het magnetisch veld¹⁾. Wanneer wij nu met GORTER een suprageleidende bol beschouwen, waarop wij een kringproces ABCD volgens fig. 1 toepassen, dan zien wij dat, als $H_1 > \sqrt[5]{9} H_2$ (waarbij voor H_2 de ideale waarde vlg. formule 28b genomen wordt), de totale Z -functie het kleinst zal zijn, als een gedeelte van de bol niet-suprageleidend wordt. Dan zal het deel, dat suprageleidend blijft, weer een rotatie-ellipsoïde zijn. Laten wij dan H_1 groter worden, dan zal tenslotte deze rotatie-ellipsoïde zich samentrekken, totdat de doorsnede 0 is geworden. Analoge verschijnselen zullen zich voordoen, als wij in een constant magnetisch veld H de temperatuur verhogen.

Bij het in tegengestelde richting verlopende proces zullen wij ons moeten bezighouden met de vraag, of bij de afkoeling (van D naar C) wel het gehele lichaam suprageleidend is geworden, zelfs als wij werken bij een veel lagere temperatuur, dan die bij C behoort. Experimentele uitkomsten wijzen er reeds op, dat dit in het algemeen niet verwezenlijkt is. Anders zou (wanneer n.l. het magnetisch veld bij C of bij een enigszins lagere temperatuur volkomen uit de suprageleider verwijderd zou worden) het niet mogelijk zijn, dat er ooit persisterende stromen zonder magnetisch veld in een massief blok kunnen optreden. Wanneer na de beide processen $A \rightarrow B \rightarrow C$ en $A \rightarrow D \rightarrow C$, het blok zich, in beide gevallen, in C in dezelfde toestand bevond, dan zouden bij het afzetten van het veld ($C \rightarrow B$) alle persisterende stromen door inductie verdwijnen. Het bestaan van persisterende stromen zonder magnetisch veld is dus alleen verklaarbaar,

1) Voor een bol is $\kappa = 3/2$, voor een oneindig lange cylinder in een transversaal veld 2, voor een dunne plaat loodrecht op het veld ∞ .

als vóór het afzetten van het veld suprageleidende ringen, rond niet-suprageleidende substantie (waarin het magnetisch veld kan binnendringen), bestonden.

Op deze kwestie komen wij in het hoofdstuk, dat de experimenten met thallium behandelt, terug, omdat wij niet met een rotatie-ellipsoïde te doen hadden, maar met een nogal grillig gevormd blok, waarin bovengenoemde verschijnselen dikwijls optraden.

§ 3. *Enige opmerkingen over de warmtecapaciteit van de electronen in de suprageleidende en in de niet-suprageleidende toestanden* ¹⁾.

Het is mogelijk, om verschillende experimentele feiten met elkaar in verband te brengen. Deze feiten zijn:

1. Bij zeer lage temperaturen vertonen de specifieke warmten van sommige elementen (zink en zilver zijn heel duidelijke voorbeelden) een bijzonder gedrag, dat in verband schijnt te staan met het gas van de vrije electronen (zie § 1), die de FERMI-DIRAC-statistiek volgen ²⁾.
2. In het geval van tin en thallium in de suprageleidende toestand volgt de specifieke warmte ten naastenbij een T^3 -wet ³⁾.
3. De kromme der magnetische drempelwaarden heeft een parabolische vorm in het geval van Tl, Sn en In ⁴⁾.

Wij zullen er op wijzen, dat de twee laatste feiten waarschijnlijk niet geheel onafhankelijk zijn.

Volgens vergelijking (8) kan nu de atoomwarmte C_n van een

¹⁾ J. A. KOK. Mededeling door Prof. Dr. W. H. KEESOM. „Physikertag”, Pymont, 14 September 1934; Nature **134**, 532, 1935; Suppl. Comm. No. 77a; Physica **1**, 1103, 1934; Phys. Zs. **30**. 939, 1934.

²⁾ W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE. Comm. No. 219b; W. H. KEESOM en J. A. KOK. Comm. No. 219d; Comm. No. 232d, Physica **1**, 770, 1933-1934.

³⁾ W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE. Comm. No. 219b; W. H. KEESOM en J. A. KOK. Comm. No. 221e; Comm. No. 230c, Physica **1**, 175, 1933-1934.

⁴⁾ W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES. Comm. No. 174a. Journ. Frankl. Inst. **201**, 379, 1926; W. TUYN. Dissertatie Leiden, 94, 1924; W. J. DE HAAS en J. VOOGD. Comm. No. 212d. J. VOOGD, Dissertatie Leiden, 75, 1931.

niet-suprageleidend metaal bij zeer lage temperaturen aldus worden geschreven:

$$C_n = \beta_n T^3 + \gamma T, \quad (8a)$$

waarin γT dus de bijdrage van de vrije electronen is, volgens SOMMERFELD. Nu kan C_s hieruit berekend worden met behulp van formule (30a). Volgens 3 is voor thallium, tin en indium de kromme van de drempelwaarden een parabool:

$$H = - aT^2 + b, \quad (39)$$

en deze formule, in (30a) gesubstitueerd, geeft:

$$\Delta C = C_s - C_n = \frac{3a^2 V}{2\pi} T^3 - \frac{abV}{2\pi} T. \quad (40)$$

In verband met (8a) vinden wij nu:

$$C_s = \left(\beta_n + \frac{3a^2 V}{2\pi} \right) T^3 + \left(\gamma - \frac{abV}{2\pi} \right) T. \quad (41)$$

Wij kunnen volgens 2 schrijven

$$C_s = \beta_s T^3, \quad (42)$$

hetgeen oplevert:

$$\gamma = \frac{abV}{2\pi}, \quad (43)$$

$$\beta_s - \beta_n = \frac{3a^2 V}{2\pi} \quad (44)$$

Nu kan verg. (43) zeer gemakkelijk geverifieerd worden (zie tabel I). In de berekening van γ namen we voor het aantal vrije electronen per atoom (n) de valentie van het metaal ²⁾.

¹⁾ Hierbij ziet men duidelijk het verband tussen 2 en 3, waarop we wezen.

²⁾ Als n niet gelijk is aan de valentie, dan is de overeenstemming niet zoo goed, maar n heeft een relatief kleine invloed, omdat γ evenredig is met de derdemachtswortel.

TABEL I.
Verificatie van de relatie

$$\frac{abV}{2\pi} = \gamma.$$

element	a gauss/°K ²	b gauss	V cm ³	$\frac{abV}{2\pi} \times 10^4$ cal/°K ²	n	$\gamma \times 10^4$ cal/°K ²
Tl	29.11	163.5	16.9	3.06	3	3.10
Sn	20.35	280.7	16.0	3.47	4	3.28
In	20.86	237.0	15.8 ¹⁾	2.96	3	2.97

Men ziet, dat de overeenkomst zeer goed is in deze gevallen²⁾. In de supra geleidende toestand is de warmtecapaciteit van de vrije electronen $\frac{3a^2V}{2\pi}T^3$, in de niet-supra geleidende $\frac{abV}{2\pi}T(=\gamma T)$.

Wanneer wij nu formules (39) en (43) combineren met de formule van RUTGERS (32), dan verkrijgen wij de vergelijking:

$$\Delta C_0 = \frac{abV}{\pi}T_0 = 2\gamma T_0. \quad (4')$$

En weer is de overeenstemming tussen experiment en berekeningen goed in de gevallen van thallium, tin en indium (tabel II).

- 1) Voor het atoomvolume van indium gebruikten we de waarde bij 0°C, omdat er slechts weinig bekend is over de uitzettingscoëfficiënt.
- 2) Voor Hg en Pb is het onmogelijk, om een parabool aan te nemen voor de kromme van de drempelwaarden. Voor kwik schijnt bv. de formule $H = 433.0 - 89.08 T^2 + 60.59 T^3 - 18.608 T^4 + 1.8774 T^5$ te gelden. Het is opvallend, dat deze afwijkingen van de parabolische kromme voorkomen bij supra geleiders met hogere sprongpunten. Misschien is dit te danken aan de grotere invloed van het kristalrooster bij hogere temperaturen (zie STUECKELBERG en MORSE l.c.).

TABEL II.
Verificatie van de relatie

$$\Delta C_0 = \frac{abV}{2\pi} T_0 = 2\gamma T_0.$$

element	ΔC_0 (waargenomen) cal/°K	ΔC_0 vlg. RUTGERS cal/°K	ΔC_0 vlg. verg. (45) cal/°K
Tl	0.00148	0.00144	0.00146
Sn	0.00250	0.00258	0.00244
In	—	0.00202	0.00203

Uit vergelijking (43) leiden wij nog af:

$$ab = 8.58 \times 10^3 (n/V)^{1/3} \text{ gauss}^2/\text{°K}^2 \quad (46)$$

en:

$$(dH/dT)_{T_0} = 2 (ab)^{1/2} = 185 \times (n/V)^{1/6} \text{ gauss}/\text{°K}. \quad (47)$$

Voor aluminium leiden we af met $n = 3$:

$$(dH/dT)_{T_0} = 152 \text{ gauss}/\text{°K},$$

terwijl KEESOM ¹⁾ uit een meting van de sprongpunten met twee verschillende sterkten van de meetstroom door een draad met een bekende diameter besloot, dat dit de grootte-orde had van 175 gauss/°K.

De overeenkomst is niet slecht te noemen.

ab zowel als $(dH/dT)_{T_0}$ zijn dus alleen afhankelijk van de dichtheid van de vrije electronen.

Uit de formules (39) en (40) blijkt nog, dat ΔC van teken verandert bij $T = (b/3a)^{1/2} = 0.577 T_0$.

Fig. 2 maakt het een en ander duidelijk.

¹⁾ W. H. KEESOM. Comm. No. 224c.

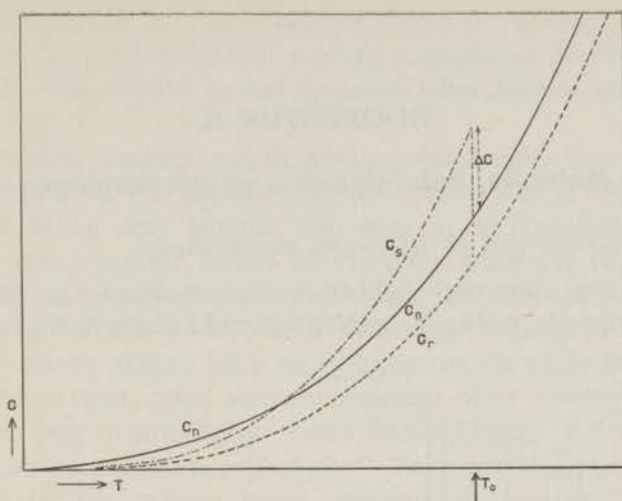


Fig. 2.

De atoomwarmte van een suprageleider.

- C_r --- Atoomwarmte van het atoomrooster.
 C_n — Atoomwarmte van het metaal in de niet-suprageleidende toestand.
 C_s — Atoomwarmte van het metaal in de suprageleidende toestand.

HOOFDSTUK II.

Methode, hulpmiddelen en berekeningen.

§ 1. Instrumenten en algemene meetmethode.

Voor ons onderzoek hebben wij ons bediend van de, enigszins gewijzigde, methode van NERNST en EUCKEN ¹⁾. Wij zullen ons

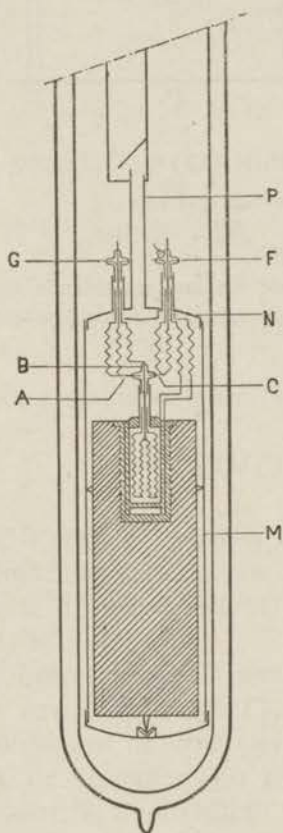


Fig. 3.
Calorimeter in de cryostaat.

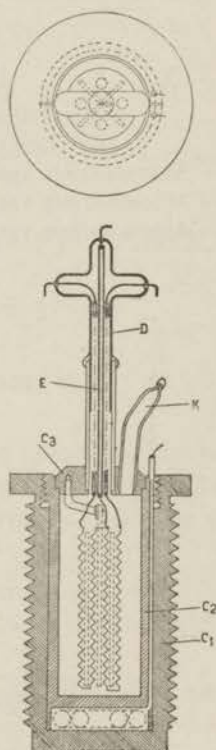


Fig. 4.
Kern met meet- en stookdraden.

¹⁾ W. NERNST. Berl. Sitz. Ber. 1910, 262, 306. Ann. d. Phys. (4) **36**, 395, 1911.
A. EUCKEN. Phys. Zs. **10**, 586, 1910.

niet bezighouden met de oorspronkelijke uitvoering, maar ons beperken tot het beschrijven van de methode in de vorm, zoals die zich sedert 1914 in het Leidsche laboratorium ontwikkeld heeft ¹⁾).

Het metaal, waarvan wij de atoomwarmte willen leren kennen, bevindt zich als een gegoten, cilindervormig blok in een metalen cylinder M en deze bevindt zich weer in de cryostaat, die gevuld is met vloeibaar helium of vloeibare waterstof (zie fig. 3.) Het blok rust op en tegen spitse stalen punten, die voor de warmte-isolatie van weinig invloed zijn. Van meer belang is het feit, dat de ruimte tussen blok en cylinder, na de afkoeling tot de begintemperatuur, goed vacuüm gepompt moet worden, hetgeen bij zeer lage temperaturen soms moeilijkheden oplevert. Dit evacueren geschiedt door de buis P. Twee schermpjes zijn daarin aangebracht als afweer tegen straling, die het blok zou opwarmen. De buis P leidt naar een LEYBOLD drie-etappen-diffusiepompe, met als voorpompe een kapselpompe.

Voor de energietoevoer gebruikten wij een constantaandraad, die doorlopen werd (gedurende een nauwkeurig bekende tijd) door een elektrische stroom. De toegevoerde energie kan dan gemakkelijk berekend worden. Deze weerstandsdraad bevindt zich in een koperen kern (fig. 4), die in de verschillende blokken geschroefd kan worden.

In deze kern bevinden zich ook de twee weerstandsthermometers, die ons de absolute temperatuur van het blok ²⁾ en de opwarmingen aanwijzen. Deze thermometers (voor het gebied beneden 7°K gebruiken wij een phosphorbrons-³⁾, voor hogere temperaturen een constantaanthermometer) werden in het helium- en het waterstofgebied gecalibreerd met behulp van een bad van vloeibaar helium of vloeibare waterstof. De temperaturen van dit bad werden berekend met behulp van de dampspannings-

- 1) Grote dank ben ik verschuldigd aan de Heren G. J. FLIM, chef van de technische staf van het Cryogeen Laboratorium, A. OUWERKERK, L. OUWERKERK en H. J. WISMEIER, voor de hulp, die ik van hen mocht ondervinden, zowel bij de voorbereidingen van de onderzoeken, als tijdens de metingen zelf.
- 2) Eigenlijk alleen van de kern, maar het blijkt, dat de temperatuursverschillen tussen kern en blok tijdens de opwarmingen zeer klein blijven en direct daarna weer nul worden.
- 3) W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE. Comm. No. 203c.

krommen ¹⁾. Het gebied tussen 4.2 en 14°K werd overbrugd met behulp van een heliumgas-thermometer in een blaascryostaat. De methode, die hierbij gevolgd werd, verschilt in niets van die, gevolgd door KEESOM en VAN DEN ENDE ²⁾. Interpolatie tussen 4.2 en 14°K is niet goed mogelijk, daar bv. voor phosphorbrons bij 4.2°K $\frac{1}{R_0} \frac{dR}{dT}$ ongeveer 0.04, doch boven 7°K vrijwel 0 is. Constantaan bevat zeer dikwijls een weinig lood en tin, zodat er bij 3.7 en 7.2°K onregelmatigheden in de weerstandskrommen kunnen voorkomen.

De draden werden vrij opgehangen in een helium-atmosfeer, waarvan de druk aanvankelijk bij kamertemperatuur 100 cm Hg bedroeg, doch later verminderd werd tot 5 cm. De reden hiervan was de volgende: wij trachtten steeds de warmtecapaciteit van de kern zoo klein mogelijk te houden. Nu bleek het, dat bij een druk van 100 cm Hg bij kamertemperatuur, het helium in de kern beneden 1.5°K gedeeltelijk vloeibaar was, hetgeen wij konden zien aan een abnormaal hoge warmtecapaciteit van de kern beneden die temperatuur. Dit surplus is dus voornamelijk te wijten aan de verdampingswarmte van dit helium. Bij onze metingen betreffende zilver verminderde dit verschijnsel sterk de nauwkeurigheid van de metingen van 26 November 1931 (blz. 41) nos. *Ia*, *Ib*, en *Ic*. Door vermindering van de druk tot 5 cm Hg bij kamertemperatuur werd dit lastige verschijnsel naar een lagere temperatuur (ongeveer 1°K), waarbij wij tot nu toe geen metingen verrichtten, verschoven.

Voor de methode van het meten van de toegevoerde hoeveelheden energie kunnen wij gedeeltelijk verwijzen naar vroegere Leidsche metingen ³⁾. De toegevoerde energie werd berekend met behulp van de door de stookdraad lopende stroom, benevens het spanningsverschil aan de einden van die draad, de weerstand van de volt- of millivoltmeter en de tijd, gedurende welke werd gestookt. Deze tijd werd door een klok, die werkte op een relais, precies op een even aantal secon-

1) Voor vloeibaar helium: W. H. KEESOM, Comm. Suppl. No. 71*d*; Rapp. et Comm. No. 4, 6e Congr. Int. du Froid, Buenos Aires 1932. Voor vloeibare waterstof: J. PALACIOS en H. KAMERLINGH ONNES. Comm. No. 156*b*, Arch. Néerl. (3A) 6, 31, 1923.

2) W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE, Comm. No. 203*d*. J. N. VAN DEN ENDE. Dissertatie Leiden 1932, blz. 30.

3) Zie bv. J. N. VAN DEN ENDE. Dissertatie Leiden 1932, blz. 39.

den afgestemd en op een telegrafisch apparaat opgenomen en uitgeteld. Het was dus eigenlijk de klok, die bij de tik, volgende op het neerdrücken van een MORSE-sleutel, de stroom sloot en verbrak.

De methode van NERNST en EUCKEN legt ons de beperking op, dat wij alleen met toegevoerde (positieve) hoeveelheden energie moeten meten. Dit is gewoonlijk van geen belang, maar bij de proeven over de calorimetrie van suprageleiders, waarbij hysteresis kan optreden, zou het wel wenselijk zijn, om eens volgens een andere methode in tegengestelde richting, gaande dus van hogere naar lagere temperaturen, te meten. Dit zou wellicht mogelijk zijn met behulp van een helium-mengings-calorimeter, of beter nog met een metaal-contact-calorimeter.

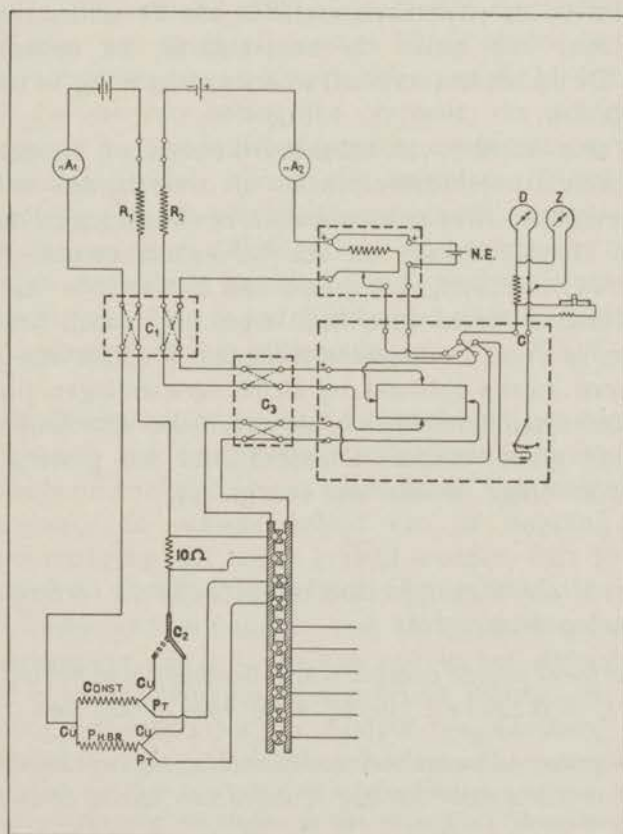


Fig. 5.
Schakelschema.

Voor het meten van de weerstand van de thermometerdraden gebruikten wij een compensatiebank, volgens DIESELHORST. Voor de toeleidingsdraden naar de meetdraden gebruikten wij, evenals VAN DEN ENDE, 5 draden, waarvan twee van platina waren (spanningsdraden) en drie van electrolytisch koper (stroomdraden). Door het omleggen van de commutator C_2 (zie fig. 5) konden wij van de ene meetweerstand op de andere overgaan.

Meet- en bankstroom konden voor de weerstandsmetingen gecommuteerd worden door middel van C_1 , terwijl C_3 en het „Zusatz“-apparaat met het normaalelement alleen gebruikt werden voor het meten van absolute potentiaalverschillen (bij het calibreren van de volt- en ampèremeters en bij het meten van thermokrachten). Bij het meten van een weerstand is dit, zoals bekend, niet nodig, daar wij alleen de verhouding dienen te kennen tussen de potentiaalverschillen aan de einden van twee weerstanden, van welke de ene bekend, de andere onbekend is. De bekende (normaal)-weerstand bedroeg in ons geval steeds 10Ω ¹⁾.

Door deze manier van schakelen konden wij zonder moeite zowel absolute potentiaalverschillen als weerstanden meten.

Wij gebruikten twee galvanometers, een SIEMENS-galvanometer (systeem DIESELHORST) en een KIPP-galvanometer (systeem ZERNIKE Zc). De voltgevoeligheid van de eerste is $1/10$ van die van de laatste, doch deze heeft weer het nadeel, dat hij veel gevoeliger is voor mechanische trillingen. De ZERNIKE-galvanometer werd steeds gebruikt bij kleine opwarmingen (in de nabijheid van discontinuïteiten in de specifieke warmten) van ongeveer 0.01 graad, die van DIESELHORST bij grotere opwarmingen (van enige tienden van een graad).

§ 2. *De berekeningen, de daarbij voorkomende correcties en de meetnauwkeurigheid.*

a. De toegevoerde energie wordt berekend met behulp van de formule $E = 0.239 i e t$. Hierbij dient voor i nog een correctie

¹⁾ Wij regelden de bankstroom voortdurend zo bij (met behulp van R_2) dat de normaalweerstand precies met 10Ω of 5Ω op de compensator correspondeerde. De grootte van de onbekende weerstand was dan direct (of na vermenigvuldiging met 2 in het laatste geval) met vrij grote nauwkeurigheid op de compensator af te lezen.

te worden aangebracht voor het feit, dat een gedeelte van de afgelezen stroom niet door de stookdraad, maar door de voltmeter gaat.

De volt- en ampèremeters werden herhaaldelijk gecalibreerd met behulp van een WESTON Standard Cell, van het onverzadigde type, met zeer kleine temperatuurcoëfficiënt ¹⁾.

De stooktijd kan op $1\frac{1}{2}$ ‰ nauwkeurig worden bepaald, de stroom op 1 ‰ en het voltage eveneens op 1 ‰. De onnauwkeurigheid in de toegevoerde energie bedraagt dus $3\frac{1}{2}$ ‰.

b. De stijging van de weerstand van de thermometers ten gevolge van de opwarming werd berekend uit galvanometeruitslagen, waarvoor de gevoeligheid van de galvanometer bekend moest zijn. Deze werd dan ook na bijna elke meting opnieuw bepaald. In dit verband moet nog worden opgemerkt, dat de gevoeligheden van de galvanometers bij de einden van de galvanometerschaal ongeveer 5 % verschillen van die bij het midden. Dit geeft dus een zeer belangrijke correctie, die echter nauwkeurig bekend is. Steeds werd getracht ervoor te zorgen, dat de opwarming overeen kwam met ongeveer 10 cm van de schaalverdeling. Uit de veranderingen van de weerstand werd met behulp van een dT/dR -grafiek de opwarming berekend. Deze laatste methode is goed, zolang R hoogstens een kwadratische functie van T is in het beschouwde kleine temperatuurgebied, anders moet het differentiequotient $\Delta T/\Delta R$ gebruikt worden.

In verband met het bovenstaande kan in het gunstigste geval (bij het gebruik van de DIESELHORST-galvanometer en de phosphorbronsthermometer, bij een opwarming van enige tienden van een graad), de nauwkeurigheid van de bepaling van de temperatuurstijging niet hoger gesteld worden, dan 5 ‰.

De bepaling van de temperatuurstijging is bij het gebruik van de constantaanthermometer met de ZERNIKE-galvanometer niet nauwkeuriger dan 1 %. Zo kan ook in het waterstofgebied (waar de constantaanthermometer gebruikt wordt), de absolute temperatuur nauwelijks tot op 0.001°K gegarandeerd worden, terwijl in het heliumgebied (phosphorbrons-thermometer) zeker een nauwkeurigheid van 0.001°K van de temperaturen van de

¹⁾ Na 3 jaren gebruikt te zijn, bedroeg het verschil in E.M.K. met een TINSLEY-normaal-element slechts één honderdduizendste.

meetpunten ten opzichte van elkaar opgegeven kan worden ¹⁾.

c. De warmtecapaciteit van de kern, die maximaal 10 à 15 % van de totale warmtecapaciteit bedroeg, wordt afzonderlijk gemeten. Indien wij veronderstellen, dat ook deze warmtecapaciteit tot op 1 % nauwkeurig bekend is, zal de mogelijke fout, die hier het gevolg van is, ongeveer 1 ‰ zijn ²⁾.

De metingen hebben dus een nauwkeurigheid van 1 à 1½ %, wanneer geen bijzondere factoren de nauwkeurigheid in ongunstige zin beïnvloeden.

d. Het was somtijds moeilijk, een voldoende thermische isolatie van het calorimeterblok te verkrijgen. Het is nl. gebruikelijk, om enige tijd vóór, tijdens en enige tijd na de opwarming de temperatuur van het blok te meten. Door extrapolatie van de temperatuur in voor- en naperiode tot het midden van de stooktijd werd op deze wijze de ideale begin- en eindtemperatuur verkregen.

Was echter de afname van de temperatuur na de opwarming zeer sterk, dan kon deze methode niet langer gebruikt worden. Deze afname was soms buitengewoon groot, in verband met de omstandigheid, dat de te meten warmtecapaciteiten zeer klein waren ³⁾, terwijl het soms niet goed mogelijk was, om rond het blok een goed vacuum te verkrijgen.

Om in deze gevallen toch nauwkeurige metingen te kunnen verrichten, werkten wij een methode uit, om de waargenomen opwarming te corrigeren voor het warmteverlies gedurende de meting.

Deze methode berust op de volgende veronderstellingen:

1. De warmtecapaciteit van blok en kern is constant (= *c*) gedurende de beschouwde periode.
2. Temperatuur (= *T*) van blok en kern is daarin overal gelijk.
3. De uitgewisselde energie is evenredig met het temperatuurverschil (*k* = warmte-uitwisseling tussen blok met kern en de omgeving, per graad temperatuurverschil en per seconde).

1) Bij het gebruik van de ZERNIKE-galvanometer kwam 1 cm van de schaalverdeling overeen met 0.001°K.

2) Hierbij is niet beschouwd de abnormaal hoge warmtecapaciteit van de kern beneden 1.5°K, die reeds besproken werd en die alleen onze metingen van zilver in dat gebied beïnvloedde.

3) De meetkern, dezelfde, die gebruikt werd bij de experimenten van W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE Comm. No. 219b, had een warmtecapaciteit van 0.00084 cal/°K bij 1.76°K.

4. De door de stookstroom tijdens de opwarming per seconde toegevoerde energie is constant (= l cal. per sec.).
5. De temperatuur van het omringende bad (T_b) is een regelmatige functie van de tijd.

Hierbij worde opgemerkt:

Sub 1. De veranderingen van de warmtecapaciteit van het blok in het temperatuurinterval van het experiment zijn niet van grote invloed. Bij 1.3° K is een opwarming van 0.1 graad nog geoorloofd.

Sub. 2. De meetstroom, die voor het meten van de weerstanden der thermometers gebruikt wordt, is klein verondersteld. Het enige verschil, dat optreedt, is, dat de geheele figuur (indien door middel van de meetstroom per seconde λ cal. worden toegevoerd) over een afstand λ/k_1 zal worden verschoven (waarin k_1 de warmtegeleidingscoëfficiënt tussen kern en blok betekent).

Sub. 3. De relaties, die zijn afgeleid voor de warmtegeleiding in een zeer verdund gas ¹⁾ (d.w.z. in een gas, waar de gemiddelde vrije weglengte van de moleculen groot is ten opzichte van de dimensie van de ruimte, die de lichamen, die warmte uitwisselen, scheidt), zouden mogelijk niet gelden voor zeer lage temperaturen. Uit onze metingen blijkt echter, dat dit wel zo is.

Bevinden zich twee evenwijdige ruwe oppervlakken, beide van O cm², op temperaturen T_1 en T_2 , terwijl de druk van het zeer verdunde heliumgas tussen die oppervlakken p mm Hg bedraagt, dan is, volgens TER HEERDT ²⁾, de warmteuitwisseling gedurende de tijd dt gelijk aan:

$$dW = 0.116 Op (T_1 - T_2)T^{-1/2} dt, \quad (48)$$

waarin $T = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$.

Hierin is de zg. accomodatiecoëfficiënt a ³⁾ gelijk 1 gesteld. Voor het geval, dat men deze accomodatiecoëfficiënt niet gelijk 1 mag stellen, wordt het tweede lid nog vermenigvuldigd met a . Deze a is in het algemeen ook nog afhankelijk van T ⁴⁾. Uit onze metingen blijkt echter weer, dat wij a als constant mogen beschouwen.

1) J. H. A. TER HEERDT. Dissertatie Utrecht 1923, blz. 6.

2) J. H. A. TER HEERDT. l.c., blz. 136.

3) $0 < a \leq 1$.

4) M. KNUDSEN. Ann. d. Phys. (4) 34, 593, 1921.

Wij zien, dat k (zie blz. 30) voor heliumgas de grootte heeft van

$$k = 0.116 a O p T^{-1/2}). \quad (48)$$

Wij kunnen dus een schatting maken van p wanneer wij $a = 1$ stellen. Deze druk bleek steeds te zijn van de grootte-orde 10^{-5} en 10^{-6} mm Hg.

k is evenredig met de druk van het zeer verdunde gas. Wij moeten dus bij iedere meting controleren, of tijdens de opwarming geen gas is losgekomen.

Fig. 6 en 7 stellen twee krommen voor, zoals die uit onze metingen in een paar gevallen volgen. Zij behoren tot een serie metingen betreffende zink en tin, van 21 Mei en 25 Maart 1931. De temperaturen aan het begin en het einde van de opwarming

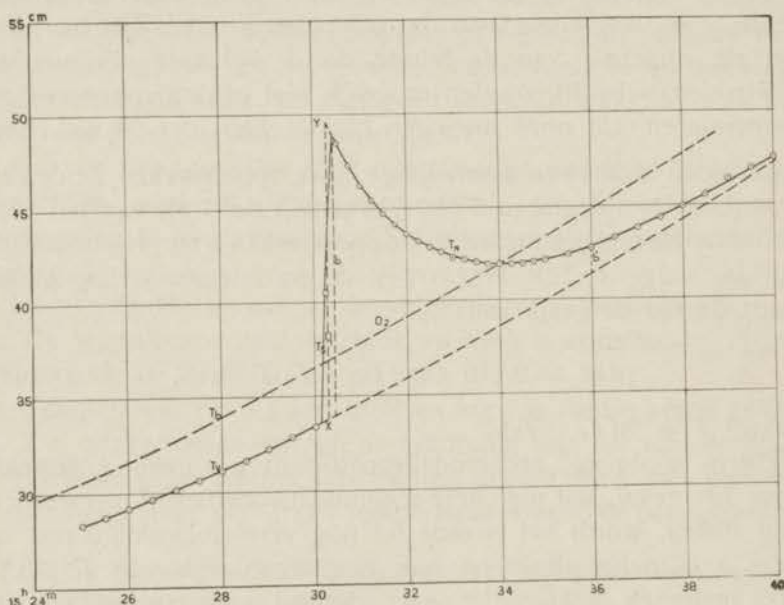


Fig. 6.

Galvanometeraflezingen tijdens voorperiode, stoektijd en naperiode:
„planimetermethode”.

2) p uitgedrukt in mm. Hg.

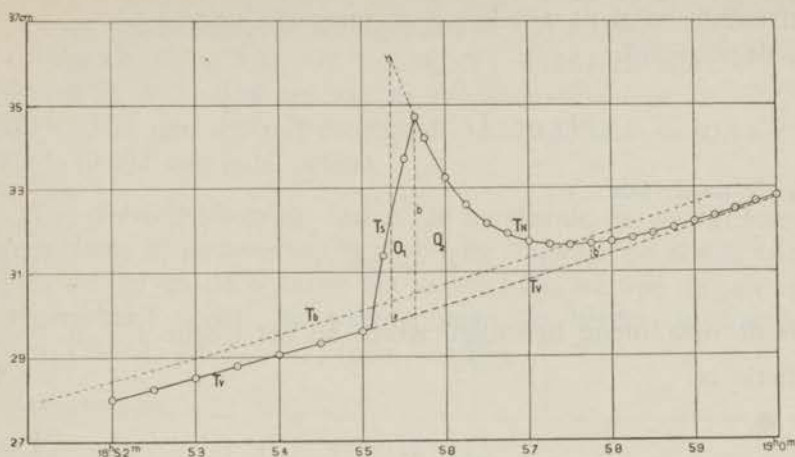


Fig. 7.

Galvanometeraflezingen tijdens voorperiode, stooktijd en naperiode:
„planimetermethode”.

waren resp. 1.272 tot 1.362°K¹⁾ en 2.262 tot 2.322°K²⁾.

Wij rekenen de tijd t van het begin van de opwarming af.

De temperatuur van het bad zij:

$$T_b = f(t),$$

die van het blok, als geen opwarming plaats heeft:

$$T_v = g(t).$$

Dit is de werkelijke temperatuur van het blok in de voorperiode. De temperatuur in de stooktijd noemen wij T_s , die in de naperiode T_n .

Dan zijn volgende vergelijkingen gemakkelijk af te leiden:
voor de voorperiode:

$$cdT_v = k (T_b - T_v) dt, \quad (49)$$

voor de stooktijd:

$$cdT_s = ldt + k (T_b - T_s) dt, \quad (50)$$

voor de naperiode:

$$cdT_n = k (T_b - T_n) dt, \quad (51)$$

1) No. 1a van tabel II. W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE. Comm. No. 219b.

2) No. 1b. van tabel I, Comm. No. 219b.

en hieruit volgt na aftrekking en integratie voor:

1. de stooktijd:

$$T_s - T_v = \frac{l}{k} (l - e^{-\frac{k}{c}t}), \quad (52)$$

2. de naperiode:

$$T_n - T_v = b e^{-\frac{k}{c}(t-t_1)}, \quad (53)$$

als de opwarming beëindigd wordt op het tijdstip $t = t_1$.

Hierin is:

$$b = \frac{l}{k} (l - e^{-\frac{k}{c}t_1}). \quad (54)$$

Uit (52), (53) en (54) leiden wij af:

$$kO_1 = k \int_0^{t_1} (T_s - T_v) dt = lt_1 - bc. \quad (55)$$

$$kO_2 = k \int_{t_1}^{\infty} (T_n - T_v) dt = bc. \quad (56)$$

Dus:

$$kO = k(O_1 + O_2) = lt_1. \quad (57)$$

De constanten l/k en c/k kunnen dus bepaald worden, door de oppervlakken O en O_2 te meten met behulp van een planimeter. Wij kunnen dan met behulp van de formules (52), (53) en (54) voor verschillende punten $T_s - T_v$ en $T_n - T_v$ berekenen en vergelijken met de waargenomen punten van fig. 6 en 7. Voor het experiment, voorgesteld in fig. 6, zijn de getallen:

$$O = 37.7, O_2 = 35.4, O_1 = 2.3. O_2^{(1)} = 32.3 \text{ cm. min.}$$

$$b = 14.80, b' = 1.45 \text{ cm van de galvanometerschaal}$$

$$t_1 = 0.30 \text{ min.}$$

Dus $c/k = 2.42 \text{ min.}^2$, $l/k = 125.5 \text{ cm. van de galvanometerschaal.}$

1) De betekenis van $O_2^{(1)}$ en b' zal even later worden medegedeeld.

2) Hieruit (met de berekende c) kan een waarde voor k en dus ook voor p geschat worden ($p = 1.5 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}$). Bij deze schatting is $a = 1$ gesteld.

Voor het experiment, voorgesteld in fig. 7, zijn:

$O = 5.33$, $O_2 = 3.94$, $O_1 = 1.39$, $O'_2 = 3.61$ cm.min.,

$b = 4.72$, $b' = 0.39$ cm van de galvanometerschaal.

$t_1 = 0.533$ min. Hieruit volgt, dat $c/k = 0.835$ min. = 50.1 sec. ¹⁾

$l/k = 9.994$ cm. galv. schaal.

De overeenstemming tussen de berekende en waargenomen resultaten is getoond in fig. 8 en fig. 9, waar de abscis voorstelt de tijd en de ordinaat het verschil (in cm van de galvanometerschaal) tussen de waargenomen en berekende waarden van $T_s - T_v$ en $T_n - T_v$ (obs - calc).

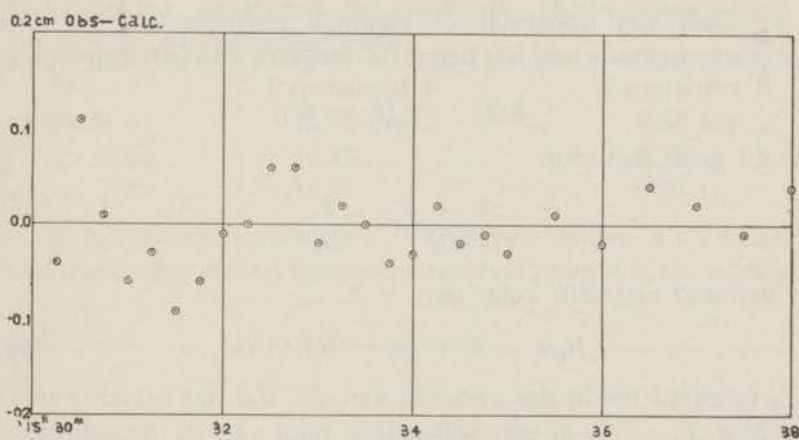


Fig. 8.

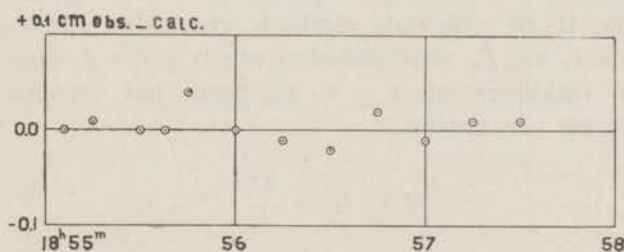


Fig. 9.

Wij zien hieruit, dat een systematische afwijking tussen de berekende en de waargenomen waarden van $T_s - T_v$ en $T_n - T_v$ bij deze metingen niet aanwezig is. Uit deze en verschillende

¹⁾ Een schatting van de druk geeft nu 2×10^{-5} mm. Hg. De accommodatie-coëfficiënt (a) is weer 1 verondersteld.

andere proeven kunnen wij concluderen, dat aan de genoemde voorwaarden (en dus ook aan het constant zijn van de verhouding k van de per sec. uitgewisselde energie en het temperatuurverschil) in deze gevallen goed voldaan is.

a. Nu volgt uit (56) en (57) voor de „ideale opwarming” (de opwarming bij afwezigheid van warmte-uitwisseling met de omgeving):

$$lt_1/c = b O/O_2. \quad (58)$$

Uit de bepaling van O , O_2 en b en de toegevoerde energie lt_1 , volgt de warmtecapaciteit c onmiddellijk ¹⁾.

b. Daar het oppervlak O_2 eigenlijk oneindig lang is, is de volgende methode nog iets beter: na integratie van (53) krijgen wij:

$$kO_2' = c(b - b'),$$

en dit geeft met (56):

$$\frac{b - b'}{O_2'} = \frac{b}{O_2}.$$

In verband met (58) volgt dan:

$$lt_1/c = b + (b - b') O_1/O_2'. \quad (59)$$

O_2' betekent hierin dat gedeelte van O_2 , dat ligt tussen b en b' , als $b' = T_n - T_v$ in een willekeurig punt van de naperiode.

c. Indien de warmte-uitwisseling met de omgeving slechts gering is, is de volgende methode geschikter. Extrapoleer de krommen T_v en T_n voor waarden van $0 < t < t_1$ door middel van hun raaklijnen bij $t = t_1$ en neem het verschil van de ordinaten op een tijdstip

$$t = t_1 - \frac{O_1}{b}. \quad (60)$$

Het kan gemakkelijk worden afgeleid uit de vergelijkingen (53) en (55), dat op deze wijze de „ideale opwarming” wordt verkregen ²⁾. Nadert k tot 0, dan nadert t in verg. (60) tot $\frac{1}{2}t_1$, hetgeen de methode teruggeeft, die wij tot nu toe gevolgd hebben,

¹⁾ Kleine onregelmatige schommelingen van de galvanometer worden bij deze methode automatisch geneutraliseerd.

²⁾ Zie XY in fig 6, 7 en 10.

n.l. die van extrapolatie van de krommen in voor- en naperiode, tot het midden van de stooktijd ¹⁾). Als een tweede benadering, indien k klein is, kunnen wij dezelfde regel toepassen (extrapolatie tot $t = \frac{1}{2}t_1$), als wij slechts de waarde c' , die zo gevonden wordt, corrigeren. Deze correctie kan men berekenen met behulp van de vergelijking:

$$\frac{\Delta c}{c'} = - \frac{O_1 - \frac{1}{2}bt_1}{O}, \quad (61)$$

als $\Delta c = c - c'$.

Bij de toepassing van de vorige methoden op de genoemde experimenten, verkregen wij voor de „ideale opwarming”, in cm van de galvanometerschaal:

	Experiment I	Experiment II
methode a:	15.76 cm	6.38 cm
„ b:	15.75 „	6.39 „
„ c:	15.85 „	6.36 „

De „planimeter-methode”, beschreven onder a en b zal te verkiezen zijn, als het temperatuursverval groot is in de naperiode,

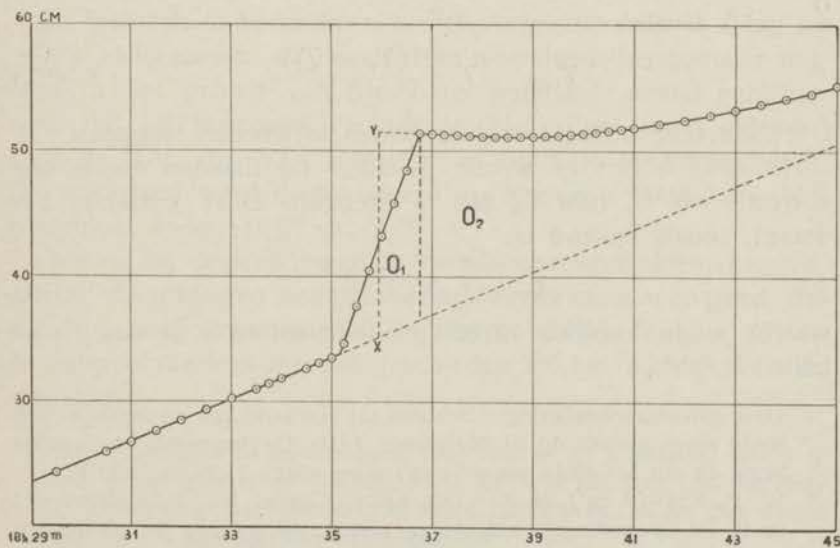


Fig. 10.
Galvanometeraflezingen: „extrapolatiemethode”.

¹⁾ Zie W. H. KEESOM en H. KAMERLINGH ONNES Comm. No. 143.

de „extrapolatie-methode”, genoemd onder c , wanneer dit verval kleiner is (fig. 10) ¹⁾.

De besproken methoden zijn toegepast op een aantal gevallen, waarin metingen van de warmtecapaciteit onder verschillende toestanden van warmte-uitwisseling geschieden en zij gaven steeds een goed resultaat ²⁾. Echter moet eerst globaal worden nagegaan, of k wel voldoende constant is. Want, hoewel kleine fluctuaties van k automatisch geëlimineerd worden, komt het soms voor, dat het vacuum gedurende een opwarming enige malen slechter wordt. De dan toegepaste handelwijze zal later (zie Hoofdstuk III, § 2) worden medegedeeld.

Een andere correctie, die aangebracht dient te worden, vindt zijn oorzaak in het feit, dat bij een niet-lineair verloop van de specifieke warmte tussen de temperaturen aan het begin (T_1) en aan het einde (T_2) van de opwarming, de gemiddelde specifieke warmte niet behoort bij de gemiddelde temperatuur $T = \frac{1}{2} (T_1 + T_2)$. Wanneer wij een T^3 -kromme aannemen voor de specifieke warmte, dan is zonder moeite af te leiden, dat een gemiddelde specifieke warmte \bar{C}_p , gedefinieerd door $\bar{C}_p (T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$, als ware specifieke warmte behoort bij een temperatuur, die gelijk is aan:

$$T_{corr} = T + \frac{(T_2 - T_1)^2}{3T}. \quad (62)$$

Deze correctie behoefde echter zelden te worden toegepast.

Het was alleen in enkele gevallen bij thallium nodig, een correctie van C_p naar C_v aan te brengen. Deze correctie bedraagt, zooals bekend is:

$$C_p - C_v = T \frac{\alpha^2 V}{\kappa}, \quad (63)$$

waarin α de kubieke uitzettingscoëfficiënt en κ de compressibiliteit is ³⁾.

1) Deze galvanometeraflezingen behoren tot een serie van metingen betreffende zilver, gedaan op 19 November 1931. De temperaturen aan het begin en aan het einde van de opwarming waren 2.928 en 3.130°K.

2) W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE. Comm. No. 219b, tabellen I en II. De opwarmingen, aangegeven met p zijn volgens de planimetermethode berekend.

3) Zie: M. PLANCK. Thermodynamik, blz. 125. Verdere vereenvoudiging van de formule (63): W. NERNST en F. A. LINDEMANN. Zs. f. Elektrochem. 17, 817, 1911.

HOOFDSTUK III.

De atoomwarmte van zilver en zink in de niet-suprageleidende toestand ¹⁾).

§ 1. *De atoomwarmte van zilver van 1.35 tot 20.3°K.*

Deze metingen vormen een voorzetting van het reeds genoemde onderzoek van KEESOM en VAN DEN ENDE over de atoomwarmten van lood, bismuth, tin en zink ²⁾).

Wij kozen zilver, omdat wij konden verwachten, dat bij zeer lage temperaturen de warmtecapaciteit van het blok nog zo groot zou zijn, dat wij met voldoende nauwkeurigheid konden meten. Hetgeen hierbij de doorslag geeft, is de grootte van de warmtecapaciteit per cm³.

De methode is beschreven in het vorige hoofdstuk.

Wij calibreerden de constantaan-weerstandsthermometer nog eens in het gebied van vloeibare waterstof, omdat gebleken was, dat hij langzaam veranderde. Het zilver werd geleverd door de N.V. v/h. VAN KEMPEN en BEGEER te Voorschoten. De zuiverheid werd gegarandeerd op tenminste 99.95 % ³⁾). Het zilverblok woog 1185.7 gr.

Hoewel bij deze metingen de warmtecapaciteiten kleiner waren, dan bij de metingen betreffende tin, was het vacuum zo goed, dat we de „extrapolatiemethode” konden gebruiken (zie blz. 36) en de extrapolatie kon meestal geschieden tot het midden van de stooktijd.

¹⁾ Bij de metingen en berekeningen, besproken in dit hoofdstuk, mocht ik veel steun ondervinden van Mej. A. P. KEESOM, nat. phil. dra., den Heer C. J. MATTHIJS, nat. phil. drs., en Mr. C. W. CLARK, M. Sc. Een woord van dank is hier zeker op zijn plaats.

²⁾ W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE. Comm. Nos. 203d, 213c en 219b.

³⁾ Gaarne betuig ik mijn dank aan den Heer J. W. DROP, chem. drs., die het zilver chemisch onderzocht; volgens dit onderzoek was het zilver zuiverder, dan gegarandeerd werd.

TABEL III.
Atoomwarmte van zilver.

No.	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur °K	Temp. verand. °K	Warmte cap. geheel cal/°K	Warmte cap. kern cal/°K	Atoomwarmte zilver cal/°K	Θ °K	Galvanometer, weerstands-thermometer, meetstroom.
4 Nov. 1931 (in vaste en vloeibare waterstof).								
la	0.1090	9.705	0.221	0.4933	0.0199	0.04307	214.2	Zernike, constantaan, 1 mA.
b	0.1193	10.786	0.173	0.6894	0.0265	0.06031	212.8	
c	0.1835	11.180	0.241	0.7616	0.0293	0.06663	213.3	
d	0.3850	11.742	0.435	0.8849	0.0339	0.07743	213.6	
e	0.7848	12.345	0.743	1.0562	0.0391	0.09254	211.2	
f	1.2715	13.562	0.924	1.3761	0.0508	0.1206	212.2	
g	0.9336	15.110	0.496	1.8822	0.0690	0.1650	213.1	
h	0.8372	16.086	0.357	2.3450	0.0822	0.2059	211.0	
i	0.8556	16.732	0.311	2.7513	0.0930	0.2419	207.6	
j	0.9396	17.476	0.321	2.9272	0.1065	0.2566	212.5	
k	1.041	17.981	0.301	3.4592	0.1166	0.3041	206.4	
l	1.286	18.497	0.351	3.6632	0.1281	0.3216	208.3	
m	1.458	19.059	0.368	3.9611	0.1425	0.3474	209.1	
n	1.716	19.422	0.421	4.0767	0.1540	0.3569	211.1	
10 Nov. 1931 (in vaste en vloeibare waterstof).								
la	0.3750	9.831	0.723	0.5187	0.0205	0.04533	213.5	Zernike, constantaan, 1 mA.
b	0.4510	10.940	0.622	0.7251	0.0277	0.06345	212.2	
c	0.6431	11.862	0.705	0.9122	0.0348	0.07983	213.5	
d	0.9437	12.748	0.839	1.1248	0.0427	0.09845	213.9	
e	0.8713	13.759	0.592	1.4718	0.0487	0.1295	210.5	
f	1.329	16.062	0.576	2.3082	0.0811	0.2026	211.7	
IIa	1.178	14.387	0.742	1.5881	0.0598	0.1391	214.6	
b	1.373	15.085	0.712	1.9287	0.0685	0.1693	211.0	
c	1.652	15.817	0.760	2.1739	0.0782	0.1907	212.7	
d	1.772	16.459	0.705	2.5130	0.0882	0.2206	210.7	
e	2.371	17.160	0.821	2.8877	0.1008	0.2536	209.5	
f	2.346	17.812	0.699	3.3555	0.1138	0.2949	206.6	
g	2.584	18.586	0.677	3.8168	0.1297	0.3357	206.4	
h	3.288	19.439	0.780	4.2159	0.1545	0.3695	208.7	
i	4.055	20.314	0.820	4.9455	0.1849	0.4314	206.5	

TABEL III (Vervolg).
Atoomwarmte van zilver.

No.	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur °K	Temp. verand. °K	Warmte cap. geheel cal/°K	Warmte cap. kern cal/°K	Atoomwarmte zilver cal/°K	Θ °K	Galvanometer, weerstands-thermometer, meetstroom.
19 Nov. 1931 (in vloeibaar helium).								
Ia	0.0009548	1.614	0.182	0.00525	0.00095	0.0003912	170.9	Diesselhorst, phosphorbrons, 0.4 mA.
b	0.001309	1.637	0.234	0.00559	0.00090	0.0004267	168.4	
IIa	0.001343	1.394	0.131	0.01025	0.00726	0.0002720	166.7	
b	0.001328	2.086	0.159	0.00835	0.00101	0.0006678	184.9	
c	0.002236	2.308	0.217	0.01030	0.00110	0.0008371	189.6	
d	0.003347	2.514	0.261	0.01282	0.00120	0.001057	191.2	
e	0.003722	3.029	0.190	0.01959	0.00149	0.001647	198.8	
f	0.002407	3.493	0.092	0.02613	0.00181	0.002213	207.5	
g	0.002906	3.944	0.082	0.03536	0.00218	0.003019	211.4	
h	0.004019	4.089	0.108	0.03721	0.00232	0.003174	215.5	
i	0.004414	4.820	0.081	0.05449	0.00323	0.004664	223.2	
j	0.008061	5.358	0.113	0.07133	0.00403	0.006123	226.9	
k	0.009558	5.984	0.092	0.10389	0.00525	0.008975	222.9	
l	0.2104	8.480	0.645	0.3262	0.01352	0.02848	215.2	
m	0.1628	8.988	0.418	0.3895	0.01560	0.03401	214.9	
n	0.3757	10.275	0.627	0.5992	0.0229	0.05180	213.8	
o	0.3195	11.330	0.388	0.8235	0.0306	0.07214	210.7	
26 Nov. 1931 (in vloeibaar helium)								
Ia	0.0006950	1.353	0.080	0.00870	0.00601	0.0002447	167.5	Diesselhorst, phosphorbrons, 0.4 mA.
b	0.001046	1.402	0.108	0.00966	0.00669	0.0002703	168.0	
c	0.001492	1.492	0.195	0.00766	0.00392	0.0003403	165.6	
d	0.003315	2.474	0.288	0.01149	0.00118	0.0009380	195.9	
e	0.004097	2.837	0.247	0.01659	0.00137	0.001385	196.9	
f	0.01376	3.977	0.391	0.03519	0.00221	0.002992	213.7	
g	0.01090	4.122	0.281	0.03885	0.00236	0.003320	214.0	
h	0.01423	4.738	0.249	0.05713	0.00310	0.004916	215.7	
i	0.01468	5.365	0.191	0.07687	0.00403	0.006273	225.3	

In fig. 11 is voorgesteld een typische kromme, opgenomen tijdens voorperiode, stooktijd en naperiode. De extrapolatie geschiedde hier tot het midden.

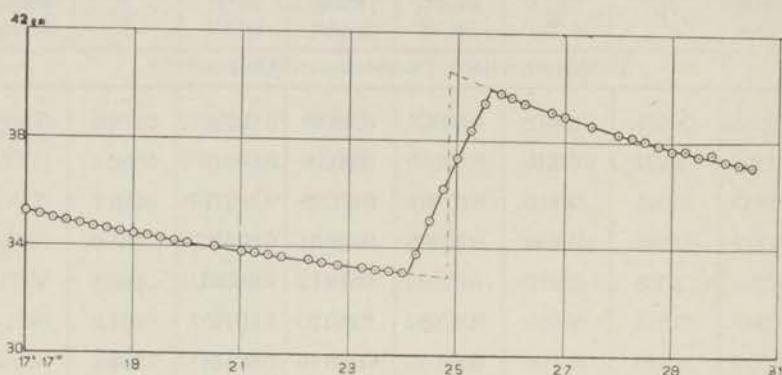


Fig. 11.

Galvanometeraflezing.

Extrapolatie tot midden van de stooktijd.

De resultaten van dit onderzoek zijn opgegeven in tabel III en grafisch voorgesteld in fig. 12.

De punten, die wij vonden in het waterstofgebied, kwamen goed overeen met die, gevonden door EUCKEN, CLUSIUS en WOITINEK ¹⁾.

De waarden van θ (fig. 13) vertonen een maximum bij 5.4 °K ($\theta = 226$ °K). Bij lagere temperaturen nemen zij af, tot $\theta = 165$ °K bij 1.35 °K.

Eenzelfde afname van de waarden van θ naar lagere temperaturen werd o.a. ook gevonden voor zink ²⁾, kwik ³⁾ en beryllium ⁴⁾. De opgegeven waarden van θ hebben dus in dit geval de beteekenis van $7.744 TC_v^{-1/3}$ en zijn dan niet meer gelijk aan $h/k \times$ de maximale frequentie van de eigen trillingen in het kristalrooster.

1) A. EUCKEN, K. CLUSIUS en A. WOITINEK. Zs. f. anorg. u. allgem. Chemie **203**, 40, 1931.

2) W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE. Comm. No. 219b.

3) F. SIMON. Zs. f. phys. Chem. **107**, 279, 1923.

H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST. Comm. No. 142c.

F. POLLITZER. Zs. f. Elektrochem. **17**, 5, 1911.

4) SILVIA CRISTESCU en F. SIMON. Zs. f. phys. Chem. B **25**, 273, 1934.

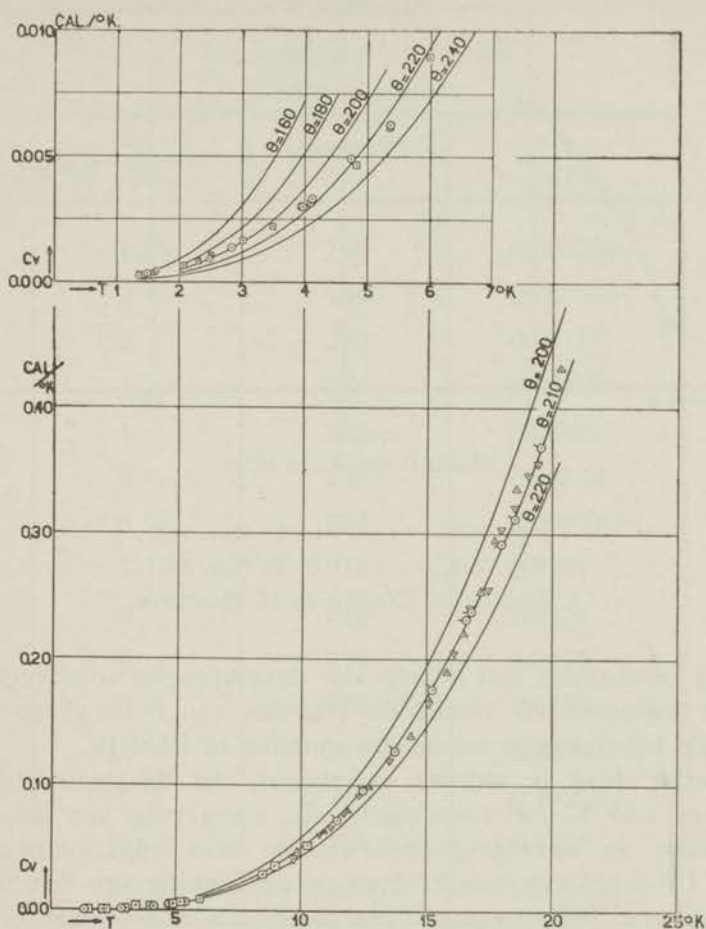


Fig. 12.
De atoomwarmte van zilver.

- | | | | |
|-------------|---------------------------------------|-----------|---------------|
| ∇ | 4 Nov. 1931. | \square | 19 Nov. 1931. |
| \triangle | 10 Nov. 1931. | \circ | 26 Nov. 1931. |
| \odot | A. EUCKEN, K. CLUSIUS en H. WOITINEK. | | |

Figuur 13 stelt voor de waarden van θ als functie van de absolute temperatuur. In het waterstofgebied zijn nog punten aangegeven, gemeten door EUCKEN, CLUSIUS en WOITINEK.

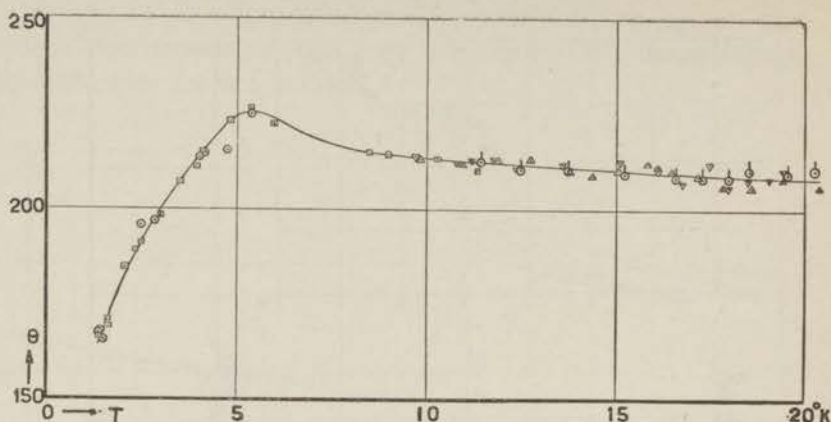


Fig. 13.
Waarden van θ van zilver.

- | | | | |
|---|---------------------------------------|---|---------------|
| ▽ | 4 Nov. 1931. | □ | 19 Nov. 1931. |
| △ | 10 Nov. 1931. | ○ | 26 Nov. 1931. |
| ○ | A. EUCKEN, K. CLUSIUS en H. WOITINEK. | | |

Wij berekenden met behulp van deze kromme voor verschillende temperaturen vereffende waarden van θ en geven deze met de bijbehorende soortelijke warmten in tabel IV.

Hierbij dient te worden opgemerkt, dat de punten tussen 1.35 en 1.55 °K. niet nauwkeurig zijn, als gevolg van het feit, dat daar de warmtecapaciteit van de kern enigszins onzeker was. Dit werd veroorzaakt door de verdamping van daarin gecondenseerd helium (vergel. blz. 26) Bij 1.4 °K is dientengevolge de warmtecapaciteit van de kern 70% van de totale. Een kleine fout in de absolute temperatuur geeft bovendien een grote fout in de warmtecapaciteit van de kern, omdat de kromme van die warmtecapaciteit als functie van de temperatuur daar zeer steil is.

Verder valt nog te vermelden, dat voor zilver een correctie van de gemeten C_p op de in de formule van DEBIJE gebruikte C_v niet nodig was beneden 20 °K.

§ 2. De afname van de waarden van θ bij zink en zilver.

In de vorige § werd reeds gewezen op het feit, dat bij verschillende metalen de waarden van θ afnemen naar lagere temperaturen. Deze afname was vooral zeer duidelijk zichtbaar bij

TABEL IV.
Atoomwarmte van zilver.
Vereffende waarden.

T °K	θ °K	C_v cal/°K
1.35	165	0.000254
2	181	0.000626
3	200	0.00157
4	214	0.00303
5	225	0.00509
5.4	226	0.00634
6	224	0.00891
7	219	0.0151
8	216	0.0236
10	214	0.0475
12	213	0.0830
14	212	0.1336
16	211	0.2020
18	210	0.2898
20	209	0.3995

zink en zilver. In deze beide gevallen begon de afname bij ongeveer 5°K, d.w.z. in de nabijheid van de kritische temperatuur van helium. Bovendien was de supplementaire warmtecapaciteit tussen 2 en 3°K voor beide metaalblokken ongeveer even groot, n.l. 0.003 cal/°K. Het lag dus voor de hand, om aan een bedriegelijk neveneffect te denken, waarbij zich direct de vraag naar voren drong, in hoeverre het heliumgas, dat voor de afkoeling van het blok gebruikt wordt, van invloed kan zijn.

Wij trachtten de mogelijk daardoor ontstane fout te schatten, doch kwamen tot moeilijk aanvaardbare conclusies.

Wij onderscheidden de volgende mogelijkheden ¹⁾:

¹⁾ W. H. KEESOM. Zs.f.d.ges. Kälte-Ind. 40, 49, 1923.

a. Het heliumgas op de oppervlakte van het blok blijft daar geadsorbeerd gedurende de gehele serie metingen. Het surplus van de warmtecapaciteit van het blok, dat bij 2 à 3 °K 0.003 cal/°K bedraagt, kan men dan alleen toeschrijven aan de specifieke warmte van het geadsorbeerde gas. Het oppervlak van het blok was ongeveer 150 cm², de warmtecapaciteit van het aan het blok geadsorbeerde gas wordt dan per cm² oppervlakte 2×10^{-5} cal/°K cm².

De druk van het niet geadsorbeerde gas is van de orde van grootte van 10^{-5} à 10^{-6} mm Hg. In de kern echter heerst bij ongeveer 1.5 °K een spanning van 0.43 cm Hg, zodat de condities voor de adsorptie van het zich daarin bevindende heliumgas zeer veel gunstiger zijn. In de kern zou dan een groot deel van het heliumgas aan de wanden geadsorbeerd worden.¹⁾ Maar het blijkt, dat juist bij 1.5 °K, waar de druk van het heliumgas van de kern gelijk wordt aan de dampdruk, condensatie van het helium optreedt. (verg. blz. 26 en 44). Werd het gas in aanzienlijke mate gedesorbeerd, dan zou deze condensatie bij lagere temperatuur hebben moeten plaats vinden, omdat de druk van het gas dan zoveel lager zou zijn. Hieruit volgt, dat in de kern geen aanzienlijke adsorptie kan optreden. We besluiten, dat ook de adsorptie op het blok niet zo groot kan geweest zijn, als bij de hier behandelde onderstelling nodig zou zijn, om het bedoelde surplus te veroorzaken.

Deze veronderstelling *a* verwerpen wij dus.

b. Het is ook mogelijk, dat tijdens elke meting een hoeveelheid heliumgas zou worden gedesorbeerd tengevolge van de opwarming. Inderdaad, bij vele metingen was waargenomen, dat de coëfficiënt van de warmteuitwisseling k ²⁾ tijdens de opwarming sterk toenam, en daarentegen in de naperiode weer asymptotisch tot de oude waarde naderde. Dit zou dan zo te interpreteren zijn, dat tijdens de opwarming een hoeveelheid gas

1) De inhoud van de kern is 2 cm³, de binnenoppervlakte 5 cm², de druk van het helium is 100 cm Hg bij 0 °C, de specifieke warmte is 6 cal/°K verondersteld. Indien nu het helium in de kern volkomen geadsorbeerd werd, dan zou de warmtecapaciteit van dit geadsorbeerde helium zijn 8×10^{-5} cal/°K cm². Deze toename is te klein, om calorimetrisch te worden waargenomen. De adsorptie zou dus niet de warmtecapaciteit van de kern in aanzienlijke mate beïnvloeden.

2) Zie blz. 30.

gedesorbeerd werd, terwijl de pomp tijdens de naperiode de oude druk langzaam herstelde.

Teneinde een schatting te verkrijgen, van de grootte van de hoeveelheid helium, die in totaal losgekomen zou moeten zijn, om het waargenomen effect te verklaren, werd de supplementaire warmtecapaciteit van 1.35 tot 5 °K geïntegreerd in het geval van het zilver. Wij kregen voor het hele blok ongeveer 0.019 cal. Wij namen nu aan 6 cal/°K voor de atoomwarmte van het geadsorbeerde gas ¹⁾ en b.v. 10 cal voor de desorptiewarmte (dit zijn waarschijnlijk slechts bovenste limieten). Dan berekent men, dat om het genoemde effect te verklaren, er 0.0006 gr. geadsorbeerd helium aangenomen dient te worden, d.i. ongeveer zoveel als zich in de kern bevindt. Hieruit is weer af te leiden, dat het heliumgas zich in een laag van minstens 150 moleculen dikte op het blok moet bevinden. Dit is wel zeer moeilijk aan te nemen.

Daar deze redenering toch niet afdoende bewijst, dat de oorzaak van het effect werkelijk in het metaal zelf te vinden is, hebben wij onze metingen betreffende zink en zilver herhaald en wel:

- a. bij zink hebben wij de verhouding oppervlak/massa vergroot en dus het effect van de adsorptie en desorptie verergerd;
- b. bij zilver hebben wij afgekoeld zonder gas in het vacuum toe te laten, zodat geen adsorptie of desorptie mogelijk was.

a. *Metingen met een zinkblok met vergroot oppervlak.*

In het zinkblok werden gaten geboord, zodanig, dat het gewicht 431.8 g en het oppervlak 324 cm² werd. Het oorspronkelijke blok had een gewicht van 766.2 g en een oppervlak van 146 cm². De verhouding oppervlak:gewicht was dus vier keer zo groot geworden. Indien nu de supplementaire warmtecapaciteit veroorzaakt werd door een laagje geadsorbeerd helium, dan zou bij het blok met relatief groot oppervlak dit surplus ook veel groter zijn geworden.

¹⁾ Wij weten niet, of het geadsorbeerde helium zich nog als een gas gedraagt. Metingen van F. SIMON. Zs. f. Elektrochem. **34**, 528, 1928, betreffende de adsorptie van waterstofgas aan chabasiet, tonen aan, dat in dit geval het gas een atoomwarmte heeft van $\frac{3}{2} R$ en zich dus als een ideaal gas gedraagt. Nemen wij dit eveneens aan voor helium, dan komen wij tot een geadsorbeerde laag van 200 moleculen dikte.

Tijdens de opwarmingen van dit blok werd het vacuum meestal slechter. Dit had tot gevolg, dat de factor k (zie blz. 30) niet constant was. De methoden, waarmee wij de resultaten van Comm. No. 219c¹⁾ verkregen, konden daarom hier niet worden toegepast. Men kan echter gemakkelijk bewijzen, dat men door het trekken van de raaklijnen aan de krommen van de galvanometeraflezingen gedurende de proef, aan het eind van de voorperiode en aan het begin van de stookperiode, de „ideale opwarming” kan vinden²⁾, onafhankelijk van de constantheid van de factor k , die de warmteuitwisseling bepaalt tussen het blok en het bad in de cryostaat.

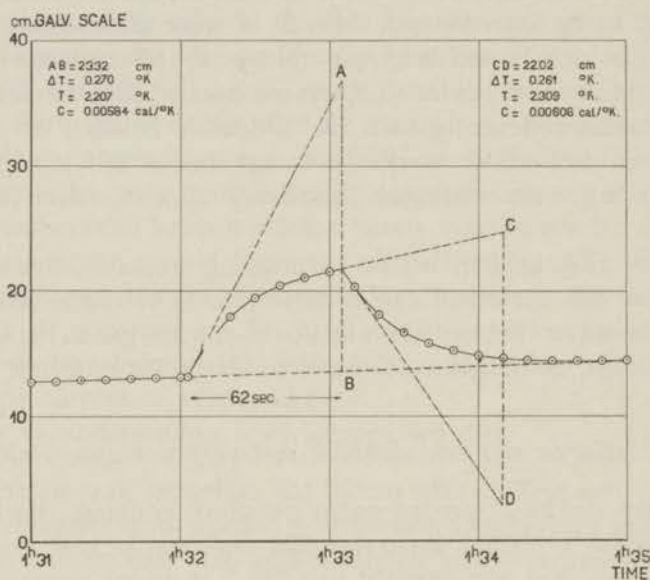


Fig. 14.
Galvanometeraflezing van zink.

Fig. 14 stelt voor een kromme van de galvanometeraflezingen. Men kan gemakkelijk aantonen, dat niet alleen AB, maar ook CD de ideale opwarming (in cm. van de galvanometerschaal) voorstelt. Het bleek echter, dat bij het grootste gedeelte van onze experimenten $CD < AB$. Dit is waarschijnlijk te wijten aan

- 1) W. H. KEESOM en J. A. KOK, Comm. No. 219c.
- 2) Een analoge methode werd reeds voor hogere temperaturen toegepast door W. JAEGER en H. DIESSELHORST, Wiss. Abh. der P.T.R. 3, 269, 1900.

het feit, dat, als een gevolg van het stoken, de druk in de vacuumruimte regelmatig toeneemt, zodat de factor k hetzelfde gedrag vertoont ¹⁾).

Dit kan de oorzaak zijn van een fout, die o.a. afhangt van het verschil van de temperaturen van blok en bad. Daar in de regel de temperatuur van het bad slechts weinig hoger was dan de begintemperatuur, maar beslist veel lager dan de eindtemperatuur van de stookperiode, kunnen wij besluiten, dat de waarde van de ideale opwarming, berekend uit de raaklijnen aan de kromme aan het begin van de stookperiode (AB), nauwkeuriger is dan die, berekend uit de raaklijnen aan het eind van de stookperiode (CD). Wij gebruikten dus alleen de waarden van AB voor onze berekeningen.

Het is terstond duidelijk, dat deze methode van berekening niet zo nauwkeurig is als die van blz. 33—37. Indien dus k

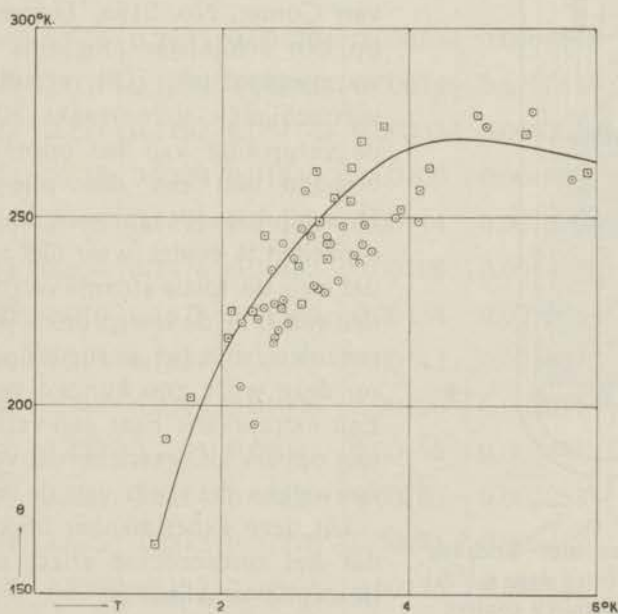


Fig. 15.

Waarden van θ van zink.
Blok met vergroot oppervlak.

○ 3 Juni 1932, □ 30 Juni 1932.

¹⁾ De temperatuur aan het eind van de stooktijd is ook enigszins hoger dan aan het begin, waardoor ook c groter is.

voldoende constant is, kunnen beter de daar aangegeven methoden gebruikt worden.

De door ons verkregen data zijn niet apart in een tabel opgegeven, maar direct grafisch voorgesteld in fig. 15.

De afzonderlijke meetpunten stellen voor de waarden van $\Theta = 7.744 TC_v^{-1/3}$ van zink, berekend volgens bovengenoemde methode.

De kromme stelt voor de resultaten van Comm. No. 219b¹⁾.

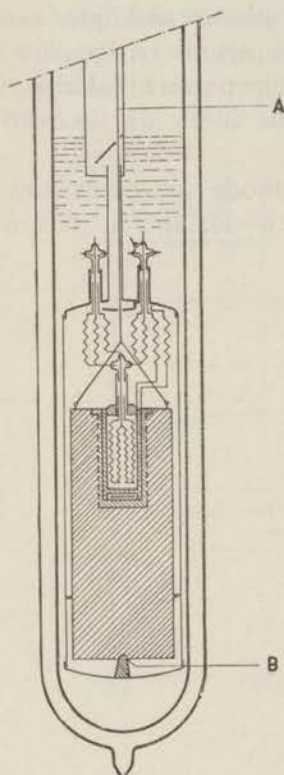


Fig. 16.

Calorimeter met inrichting om af te koelen door middel van mechanisch contact.

Wij merken nu allereerst op, dat de verschillende experimenteel bepaalde punten een grote spreiding vertonen, hetgeen in verband staat met de, vroeger genoemde, geringere nauwkeurigheid. Intussen schijnt het wel zeker te zijn, dat deze waarden van Θ gemiddeld iets lager liggen dan die van Comm. No. 219b, hetgeen wijst op een schijnbaar enigszins grotere warmtecapaciteit. Dit resultaat zal waarschijnlijk veroorzaakt zijn door de vergroting van het oppervlak, in verband met een desorptie-effect²⁾. De schijnbare toename van de warmtecapaciteit is echter weer niet zo groot, dat men de totale afname van de waarden van Θ bij de oorspronkelijke experimenten, met het normale oppervlak, op deze wijze zou kunnen verklaren. Een extrapolatie naar een verhouding van oppervlak: gewicht = 0 verandert nauwelijks de vorm van de kromme.

Uit deze experimenten blijkt reeds, dat het onderzochte effect niet aan desorptie te wijten is.

b. Metingen met zilver, blok afgekoeld door mechanisch contact.

Het gewicht van het zilverblok, dat bij deze proeven werd

1) W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE. Comm. No. 219b.

2) In verband hiermede herinneren wij aan het feit, dat bij deze proeven tijdens iedere opwarming het vacuum slechter werd.

gebruikt, was 941.3 g. De zuiverheid van het zilver werd reeds besproken in § 1 van dit hoofdstuk.

Na enige voorlopige proeven ter bepaling van de druk, die nodig is, om tussen twee metalen oppervlakken voldoende thermisch contact te krijgen, werd een inrichting geconstrueerd, die voorgesteld is in fig. 16.

Het calorimeterblok is opgehangen aan een draad A. Tijdens de afkoeling wordt het neergelaten, totdat het rust op een ko-

TABEL V.

Atoomwarmte van zilver.

Afkoeling door middel van mechanisch contact.

2 November 1933.

No.	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur °K	Temp. verand. °K	Warmte-cap. geheel cal/°K	Warmte-cap. kern cal/°K	Atoomwarmte zilver cal/°K	Θ °K	Galvanometer, weerstandsthermometer, meetstroom.
la	0.001019	1.671	0.2423	0.004204	0.000584	0.0004149	173.5	Diesselhorst, phosphorbrons, 0.4 mA.
b	0.001066	2.037	0.1652	0.006453	0.000749	0.0006537	181.8	
c	0.000922	2.211	0.1191	0.007741	0.000834	0.0007916	185.1	
d	0.002506	2.535	0.2389	0.01049	0.00100	0.001088	190.8	
e	0.002506	2.766	0.1972	0.01271	0.00114	0.001326	195.0	
f	0.002111	2.950	0.1474	0.01432	0.00126	0.001497	196.9	
g	0.002495	3.079	0.1573	0.01586	0.00134	0.001664	200.9	
h	0.002496	3.218	0.1437	0.01737	0.00143	0.001827	203.8	
i	0.002496	3.344	0.1310	0.01905	0.00150	0.002011	205.1	
j	0.002496	3.452	0.1221	0.02044	0.00158	0.002161	206.6	
k	0.002499	3.534	0.1174	0.02129	0.00163	0.002253	208.6	
l	0.005034	3.635	0.2212	0.02276	0.00171	0.002412	209.9	
m	0.005472	3.836	0.2122	0.02579	0.00185	0.002744	212.1	
n	0.006129	4.020	0.2144	0.02859	0.00201	0.003046	214.6	
o	0.007691	4.537	0.2028	0.03792	0.00254	0.004055	220.4	
p	0.008353	4.733	0.2021	0.04133	0.00280	0.004416	223.4	
q	0.008096	4.921	0.1759	0.04682	0.00308	0.005013	222.8	

peren conus B, die vastgesoldeerd is aan de buitenbus. Deze conus is goed gepolijst en past in een holte in het zilverblok. De druk, die nodig is voor de warmtegeleiding, wordt geleverd door het gewicht van het blok zelf. Hoewel de verkoeling tot de temperaturen van vloeibare waterstof een aanzienlijke tijd in beslag nam (5 uren), duurde de verdere afkoeling tot de temperaturen van vloeibaar helium slechts kort (15 minuten), doordat de warmtecapaciteit reeds klein geworden was. Gedurende de gehele afkoeling werd in de vacuumruimte een hoogvacuum onderhouden door middel van een drie-etappen-diffusiepomp.

Voor de resultaten van deze metingen verwijzen wij naar tabel V en fig. 17. De getrokken kromme stelt de vroeger verkregen uitkomsten voor. Boven 5°K deden wij geen metingen. De oorzaak van het maximum bij 5.4°K blijft dus onbekend.

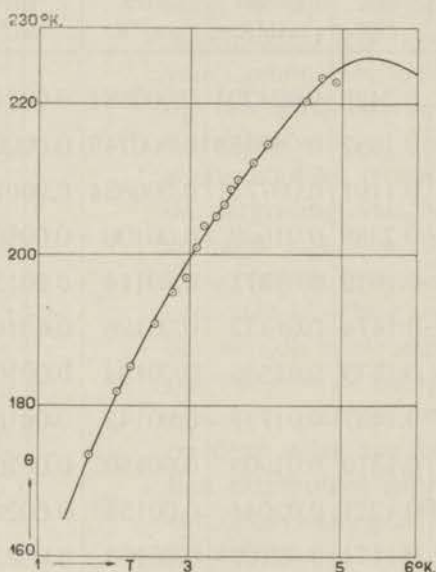


Fig. 17.
 Waarden van θ van zilver,
 uit proeven met afkoeling door mechanisch contact.
 © 2 November 1933.

De gevonden resultaten komen tot 5°K overeen met die van § 1. (zie ook Comm. No. 219*d*), waarbij we nog voor de afkoeling een heliumatmosfeer gebruikten. Dit bewijst definitief, dat de afname van de waarden van θ naar lagere temperaturen niet veroorzaakt wordt door een laag geadsorbeerd helium.

§ 3. *Discussie over de oorzaak van de afname van de waarden van Θ . De soortelijke warmte van de vrije electronen.*

a. Zilver.

Wij bespreken eerst de resultaten betreffende zilver.

Uit § 2 blijkt, dat de afname van de waarden van Θ naar lagere temperaturen niet te wijten is aan een bedriegelijk neven-effect, dat dus de atoomwarmte groter is dan men volgens de T^3 -wet van DEBIJE zou verwachten. Wij zullen trachten een verklaring van dit surplus te geven.

Het effect is zo klein, dat een verklaring met behulp van de theorie van de quantsprongen van SCHOTTKY¹⁾ en SIMON²⁾ niet mogelijk is, tenzij men aan zou nemen, dat slechts een relatief klein aantal van de metaal-atomen bij die sprong betrokken is, welke hypothese niet erg aanlokt.

Het surplus is, althans beneden 5.4 °K (zie § 2), van de orde van grootte van de warmtecapaciteit van de electronen volgens SOMMERFELD.

Nu schijnt het, dat boven 5.4 °K de T^3 -wet van DEBIJE weer beter benaderd wordt. De waarden van Θ zijn daar vrijwel constant ($\Theta = 226$ bij 5.4 °K, $\Theta = 209$ bij 20 °K, zie blz. 45). Daar oefenen dus de vrije electronen geen merkbare invloed uit op de waarden van Θ .

Wij zien nu twee mogelijkheden:

- I. Boven 5.4 °K neemt (zie fig. 18) de warmtecapaciteit van de vrije electronen zeer snel naar een te verwaarlozen waarde af.
- II. De warmtecapaciteit van de vrije electronen blijft voortdurend de waarde γT behouden, die SOMMERFELD heeft berekend, zij wordt boven 5.4 °K slechts relatief ten opzichte van de atoomwarmte van het kristalrooster kleiner, doordat deze laatste de T^3 -wet volgt.

Beide opvattingen kunnen verdedigd worden.

- I. Wij probeerden eerst de Θ -kromme, die boven 5.4 °K geldt, te extrapoleren naar lagere temperaturen en berekenden hiermee de atoomwarmte van het kristalrooster. Het verschil met de werkelijke atoomwarmte gaf ons het surplus van de atoomwarmte, dat wij toeschrijven aan de vrije electronen. De extrapolatie is

1) W. SCHOTTKY. Phys. Zs. 22, 1, 1921; 23, 9 en 488, 1922.

2) F. SIMON. Sitz. ber. Pr. Ak. d. Wiss. 1926, blz. 447.

vrij onzeker door het feit, dat boven 5.4°K de waarden van Θ niet geheel constant zijn, maar enigszins naar lage temperaturen oplopen. Dit schijnt het gevolg te zijn van een effect, dat tot nu toe onbekend is, hoewel er pogingen tot verklaring beproefd zijn¹⁾. Het resultaat van de berekening is voorgesteld in fig. 18.

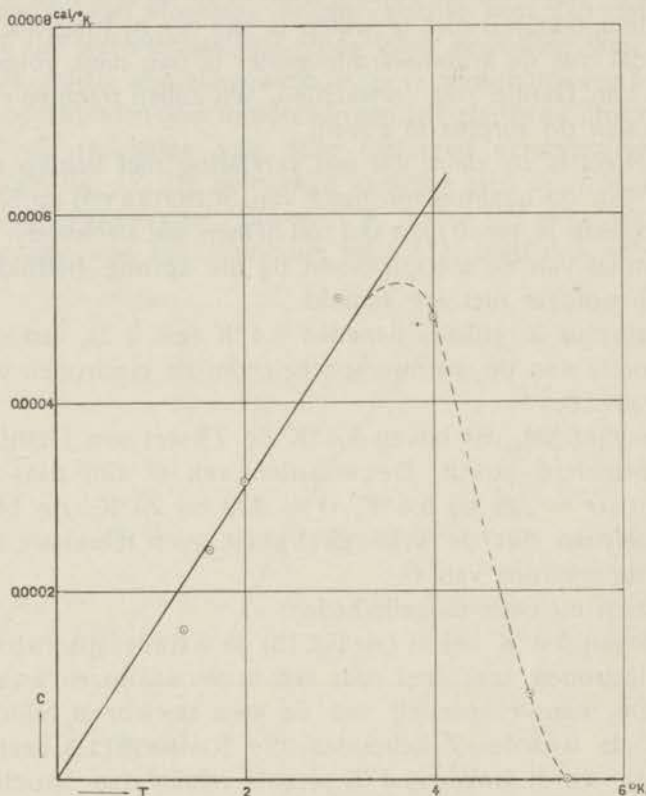


Fig. 18.

Supplementaire atoomwarmte van zilver.
Warmtecapaciteit van de vrije electronen

De volgetrokken rechte lijn stelt voor de warmtecapaciteit (α) van de vrije electronen per gramatoom van het metaal, berekend met behulp van de formule van SOMMERFELD²⁾ (zie blz. 6):

$$\alpha = \frac{\pi^2 n m k}{h^2} \left(\frac{8\pi V}{3nN} \right)^{2/3} RT. \quad (7)$$

1) Zie blz. 3, 4 en 58 van dit proefschrift.

2) A. SOMMERFELD. Zs. f. Phys. 47, 1, 1928.

Wij namen voor zilver 1 vrij electron per atoom aan ¹⁾. Wij zien, dat tot 3°K de experimentele kromme goed aansluit bij SOMMERFELD'S rechte lijn, met $n = 1$. Dit feit schijnt de aanname, dat het surplus van de atoomwarmte te danken is aan de warmtecapaciteit van de vrije electronen, te ondersteunen.

Of de warmtecapaciteit van de vrije electronen tenslotte weer zeer klein wordt in absolute maat of ten opzichte van de atoomwarmte van het kristalrooster, kan men hieruit niet met zekerheid concluderen, omdat onze extrapolatie van hogere naar lagere temperaturen reeds berust op de aanname, dat bij de hogere temperaturen het surplus van de atoomwarmte nul is.

Indien de warmtecapaciteit van de vrije electronen boven een bepaalde temperatuur inderdaad afneemt, dan is het gewenst, daarvan een verklaring te vinden. Een mogelijke verklaring is die van STUECKELBERG en MORSE ²⁾. De invloed van het ionenrooster uit zich door het ontstaan van niveau's van verboden energieën in de FERMI-DIRAC-verdeling van de energieën van de electronen. In de nabijheid van het absolute nulpunt volgt de warmtecapaciteit van de electronen dan de formule van SOMMERFELD, totdat de electronen op de bovenste energie-niveau's a.h.w. stuiten tegen niveau's van verboden energieën. Dan is een energietoename voorlopig minder waarschijnlijk, m.a.w. de warmtecapaciteit van de electronen neemt af, kan zelfs misschien nul worden, om later echter weer te stijgen, als de electronen genoeg energie kunnen opnemen om de niveau's van de verboden energieën over te slaan.

II. Met behulp van de tweede veronderstelling (dat de warmtecapaciteit van de vrije electronen altijd γT blijft), hebben wij de resultaten, voorgesteld in fig. 19, verkregen.

De volgetrokken lijn stelt voor de waarden van Θ van zilver volgens § 1. Over het gehele gebied hebben wij nu de atoomwarmte van zilver gecorrigeerd voor de warmtecapaciteit van de electronen, volgens SOMMERFELD, waardoor wij de waarden van Θ , die voorgesteld worden door cirkels, verkregen. Wij zien, dat bij hogere temperaturen de correctie steeds kleiner wordt. Bij 2°K is de warmtecapaciteit van de vrije electronen gelijk

1) E. VOGT. Erg. d. ex. Naturwiss. **11**, 323, 1932, kwam na een discussie van de magnetische susceptibiliteit van zilver eveneens tot een getal $n = 1$.

2) E. C. G. STUECKELBERG en PH. M. MORSE. Zs. f. Phys. **69**, 666, 1931.

aan de atoomwarmte van het rooster, bij 3 °K is die verhouding 0.5, bij 4 °K 0.2.

Wij kunnen dus wel nagaan, dat bij enigszins hogere temperaturen de warmtecapaciteit van de vrije electronen van zilver zeer moeilijk aan te tonen zal zijn (indien zij bestaat), omdat zij steeds kleiner wordt ten opzichte van die van het rooster ¹⁾.

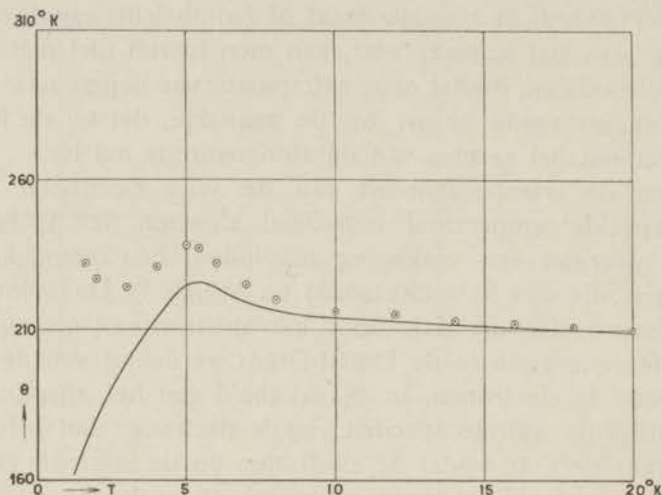


Fig. 19.

Waarden van θ van zilver,
gecorrigeerd voor de warmtecapaciteit van de vrije electronen.

Het feit, dat het uiteinde van de θ -kromme enigszins golft, valt direct in het oog, en kan misschien worden verklaard door de theorie, die is opgesteld door BLACKMAN. Deze theorie beschouwt het kristal niet als een continuum en het schijnt, dat hiermede dergelijke golven in de θ , T -kromme, althans kwalitatief, kunnen worden verklaard ²⁾. Het maximum bij 5 °K kan echter ook het gevolg zijn van een adsorptie- of desorptie-effect van het heliumgas.

De eerste veronderstelling leidt ons dus tot een afname van de warmtecapaciteit van de vrije electronen, die te verklaren is met behulp van de theorie van STUECKELBERG en MORSE, de laatste tot een golfachtige anomalie in de θ -kromme, waarvan

1) Bij zeer hoge temperaturen moet echter de schijnbare waarde van θ (die wij, ter onderscheiding van de ware θ , θ' genoemd hebben), weer afnemen en zelfs 0 worden. Bij die eindige temperatuur zal dan n.l. C_V de waarde $3R$ overschrijden. Zie ook blz. 6 van dit proefschrift.

2) M. BLACKMAN. Proc. Roy. Soc. (A) **149**, 115, 126, 1935; **148**, 365, 384, 1934.

de oorzaak misschien met de theorie van BLACKMAN of met behulp van een adsorptie- of desorptie-effect verklaard kan worden. Een afdoende quantitative verificatie is echter tot nu toe voor deze aannamen onmogelijk gebleken.

b. Zink.

Voor zink is de extrapolatie naar lagere temperaturen van de Θ -kromme, die overeenkomt met de specifieke warmte van het rooster, nog onzekerder dan bij zilver, omdat boven 5°K de Θ -kromme in geen geval een horizontaal verloop heeft. Wij beperken ons dus, door in fig. 20 alleen de waarden van Θ aan te geven, die verkregen zijn, door over het gehele gebied de specifieke warmte te corrigeren voor het aandeel van de specifieke warmte van de vrije electronen volgens SOMMERFELD, waarbij $n = 1$ aangenomen werd. De getrokken kromme stelt de door KEESOM en VAN DEN ENDE verkregen waarden van Θ voor.

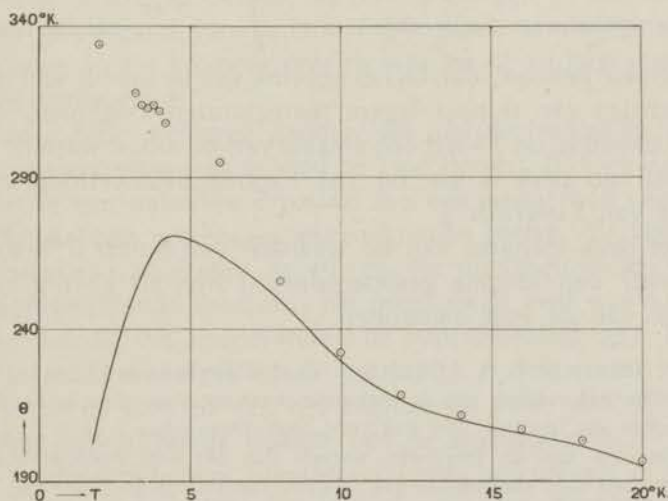


Fig. 20.

Waarden van Θ van zink, gecorrigeerd voor de warmtecapaciteit van de vrije electronen.

Het is zeer waarschijnlijk, dat de waarde $n = 1$ een weinig te groot is aangenomen, maar op dit punt bestaat geen volle zekerheid. Het is jammer, dat beneden 2°K geen betrouwbare experimentele punten bestaan.

c. Algemene opmerkingen.

Uit het bovenstaande blijkt duidelijk, dat bij zeer lage temperaturen de warmtecapaciteit van de vrije electronen goed waarneembaar is. Dit is niet te verwonderen, want, zoals wij reeds opmerkten op blz. 6 (opmerking bij formule (8)), zal bij lage temperaturen de lineaire term γT (warmtecapaciteit van de electronen) een overwegende invloed hebben over de kubische term (atoomwarmte van het rooster); bij hogere temperaturen is het juist omgekeerd.

Wat de verandering van de waarden van Θ bij hogere temperaturen betreft, kan nog het volgende worden opgemerkt: men kan zich indenken, dat het spectrum van de trillingen van het rooster discontinu kan zijn ¹⁾. of althans meerdere maxima kan vertonen. Het is dan te verwachten, dat de atoomwarmte beter kan worden voorgesteld door een functie, die van die van DEBIJE afwijkt in de richting van een som van functies van EINSTEIN ²⁾. Daar de functie van EINSTEIN bij lage temperaturen evenredig is met $\frac{1}{T^2} e^{-h\nu/kT}$, zal dit tengevolge kunnen hebben, dat, bij het gebruik van de functie van DEBIJE, de waarden van Θ naar lagere temperaturen toenemen, omdat, zoals bekend is, de T^3 -wet een afname van de atoomwarmte levert, die niet zoo sterk is als bij het exponentiële verloop van de functie van EINSTEIN ³⁾.

Over deze toename van de waarden van Θ naar 0°K kan dan wel weer een afname gesuperponeerd zijn, als gevolg van het bestaan van de vrije electronen.

- 1) W. NERNST en F. A. LINDEMANN. Zs. f. Elektrochem. **17**, 817, 1911. Zij stelden het verloop van de specifieke warmten voor door een som van 2 fracties van functies van EINSTEIN, met frequenties ν en $\nu/2$.
- 2) Misschien kan de specifieke warmte dan het best worden voorgesteld door een som van fracties van functies van DEBIJE en EINSTEIN.
- 3) Volgens de dieper gaande beschouwingen van BLACKMAN is het ook mogelijk, dat er gebieden bestaan, waar toch de T^3 -wet geldt. Daarbuiten kunnen zowel golfachtige gedeelten (misschien zilver, blz.56), als regelmatige toenames (zink) in de Θ -krommen optreden. In ieder geval zal bij 0°K weer de T^3 -wet gelden. Het gebied, waarin de T^3 -wet geldt, begint dan echter pas bij $T = 1/50 \Theta$ (zie blz. 3).

HOOFDSTUK IV.

Calorimetrie van de suprageleiders tin en thallium ¹⁾.

§ 1. *De atoomwarmte van tin bij het sprongpunt.*

In 1931 werd door KEESOM en VAN DEN ENDE ²⁾ een sprong in de atoomwarmte van tin bij 3.7°K ontdekt, die zo verliep, dat boven 3.7°K de atoomwarmte kleiner is, dan juist er beneden. Het vermoeden lag dus voor de hand, dat deze sprong in verband staat met het verschijnsel van de suprageleiding.

Het was mogelijk gebleken ³⁾, dat men, bij het gebruik van een phosphorbrons-weerstandsthermometer, met opwarmingen van de orde van grootte van 0.01°K kon meten. Wij besloten, om dit eveneens toe te passen bij onze metingen in de nabijheid van het sprongpunt van tin, om na te gaan, van welke aard de verandering in de kromme precies was en of zij juist samenviel met het sprongpunt.

Bij deze serie metingen hadden wij niet de bedoeling, de invloed van een magnetisch veld te bestudeeren. Bij toeval echter, doordat in een naburige cryostaat met een magnetisch veld werd gewerkt, hebben wij enige punten kunnen meten, die lager dan het normale sprongpunt lagen, en die toch behoorden tot de niet-suprageleidende toestand; het magnetisch veld was n.l. sterk genoeg, om bij die temperaturen de suprageleiding op te heffen. Wij waren dus al in staat, enige voorlopige conclusies te trekken betreffende de invloed van het magnetisch veld, dat de suprageleiding opheft, op de waarde van de atoomwarmte.

De meetmethode was identiek met die, beschreven in hoofdstuk II. Alleen was, door het gebruik van een ZERNIKE-Zc-galvanometer, de meetnauwkeurigheid vergroot. Bij het gebruik van 0.4 mA meetstroom door de phosphorbrons-weerstandsthermo-

1) Gaarne betuig ik hier mijn dank voor de bij deze metingen en berekeningen door Mej. A. P. KEESOM, nat. phil. dra., den Heer C. J. MATTHIJS, nat. phil. drs. en Mr. C. W. CLARK, M. Sc. verleende hulp.

2) W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE. Comm. No. 219b.

3) W. H. KEESOM en Mej. A. P. KEESOM. Comm. No. 221d.

TABEL VI.
Atoomwarmte van tin.

No.	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur °K	Temp. verand. °K	Warmte cap. geheel cal/°K	Warmte cap. kern cal/°K	Atoomwarmte tin cal/°K	Θ °K	Galvanometer, weerstandsthermometer, meetstroom
26 Mei 1932								
la	0.0003063	3.505	0.00690	0.04439	0.00183	0.00680	143.3	Zernike, phosphor-brons, 0.4 mA.
b	0.0002968	3.517	0.00655	0.04532	0.00184	0.00695	142.7	
c	0.0002824	3.551	0.00617	0.04577	0.00186	0.00702	143.6	
d	0.0002286	3.561	0.00514	0.04447	0.00187	0.00681	145.6	
e	0.0003093	3.574	0.00673	0.04596	0.00188	0.00705	144.4	
f	0.0002824	3.589	0.00596	0.04738	0.00189	0.00727	143.5	
k	0.0003766	3.617	0.00790	0.04767	0.00191	0.00732	144.2	
l	0.0004169	3.631	0.00848	0.04916	0.00192	0.00755	143.3	
m	0.0004707	3.646	0.00988	0.04764	0.00193	0.00731	145.5	
n	0.0002152	3.653	0.00448	0.04804	0.00194	0.00737	145.4	
o	0.0003900	3.677	0.00775	0.05032	0.00196	0.00773	144.0	
p	0.0003362	3.690	0.00672	0.05003	0.00197	0.00768	144.8	
q	0.0005110	3.718	0.01435	0.03561	0.00199	0.00538	164.4	
r	0.0003631	3.756	0.00980	0.03705	0.00203	0.00560	163.8	
t	0.0003228	3.777	0.00895	0.03607	0.00205	0.00544	166.4	
u	0.0002555	3.795	0.00708	0.03609	0.00206	0.00544	167.2	
v	0.0004438	3.841	0.01163	0.03816	0.00211	0.00576	165.9	
lla	0.0003766	3.589	0.00795	0.04737	0.00189	0.00727	143.5	
b	0.0003766	3.606	0.00778	0.04841	0.00190	0.00744	143.1	
c	0.0003766	3.617	0.00781	0.04822	0.00191	0.00740	143.7	
d	0.0002959	3.626	0.00606	0.04883	0.00192	0.00750	143.4	
e	0.0003900	3.659	0.00770	0.05013	0.00194	0.00770	143.4	
f	0.0003227	3.667	0.00645	0.05003	0.00195	0.00769	143.9	
g	0.0003497	3.671	0.00730	0.05252	0.00195	0.00809	145.3	
h	0.0004169	3.673	0.00845	0.04934	0.00196	0.00758	144.8	
i	0.0003766	3.676	0.00752	0.05008	0.00196	0.00769	144.2	

TABEL VI (Vervolg).
Atoomwarmte van tin.

No.	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur °K	Temp. verand. °K	Warmte cap. geheel cal/°K	Warmte cap. kern cal/°K	Atoomwarmte tin cal/°K	Θ °K	Galvanometer, weerstandsthermometer, meetstroom
26 Mei 1932 (vervolg)								
j	0.0004303	3.685	0.00853	0.05045	0.00197	0.00775	144.1	Zernike, phosphor-brons 0.4 mA.
k	0.0002286	3.695	0.00451	0.05069	0.00198	0.00779	144.3	
m	0.0002555	3.714	0.00597	0.04280	0.00199	0.00652	154.0	
n	0.0002555	3.714	0.00575	0.04443	0.00199	0.00679	151.9	
o	0.0004169	3.716	0.01067	0.03987	0.00199	0.00606	157.8	
p*)	0.0003497	3.696	0.01046	0.03343	0.00197	0.00503	167.0	
[q*)	0.0003093	3.701	0.00973	0.03179	0.00198	0.00477	170.2]	
r	0.0004303	3.698	0.00898	0.04792	0.00199	0.00734	147.8	
s	0.0004303	3.711	0.00906	0.04749	0.00199	0.00727	148.4	
t	0.0004169	3.732	0.01161	0.03591	0.00201	0.00542	164.6	
u	0.0003900	3.746	0.01064	0.03665	0.00202	0.00554	164.0	
v	0.0004438	3.751	0.01235	0.03594	0.00202	0.00542	165.4	
w	0.0004169	3.749	0.01148	0.03632	0.00202	0.00548	164.7	
x	0.0003766	3.752	0.01049	0.03591	0.00202	0.00542	165.5	
y	0.0004169	3.761	0.01129	0.03693	0.00203	0.00558	164.2	
z	0.0004035	3.770	0.01084	0.03722	0.00204	0.00562	164.1	
II α	0.0004303	3.776	0.01173	0.03668	0.00205	0.00554	165.3	
β	0.0003228	3.779	0.00885	0.03647	0.00205	0.00550	165.8	
γ	0.0003497	3.792	0.00944	0.03704	0.00206	0.00559	165.4	
δ	0.0004303	3.800	0.01147	0.03752	0.00207	0.00567	165.0	
ϵ	0.0003766	3.810	0.01014	0.03714	0.00208	0.00561	166.1	
ζ	0.0003900	3.816	0.01017	0.03835	0.00208	0.00580	164.4	
η	0.0002824	3.715	0.00766	0.03687	0.00199	0.00558	162.2	
ϑ	0.0003497	3.741	0.00978	0.03576	0.00201	0.00540	165.1	

*) in een magnetisch veld van 7 gauss.

meter, correspondeerde een opwarming van 0.01°K met een uitwijking van 6.6 cm. op de galvanometerschaal.

Voor deze metingen werd een nieuw tinblok gemaakt, met een gewicht van 742.4 g.

De zuiverheid bedroeg ongeveer 99.99 % ¹⁾.

De calorimeterbus, waarin het tinblok zich bevindt, was niet zo dicht als wij wel verlangden, het vacuum was dus ook niet zo heel goed. Wij konden echter zeker de „extrapolatiemethode” gebruiken bij het berekenen van de ideale opwarming.

De resultaten, die wij verkregen, zijn aangegeven in tabel VI. Zij zijn voorgesteld in fig. 21.

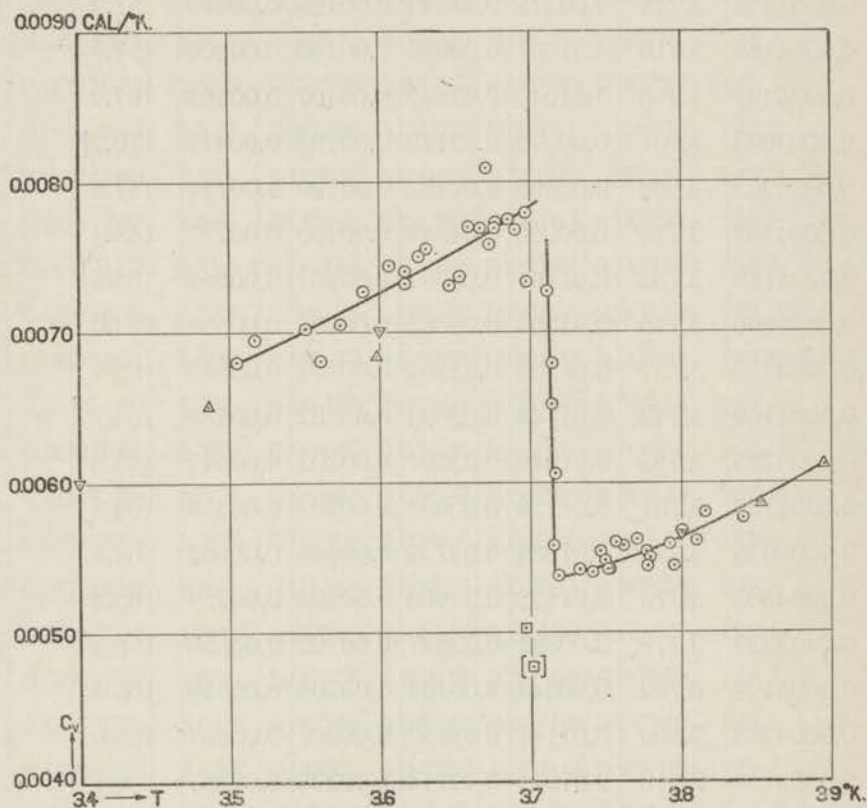


Fig. 21.

De atoomwarmte van tin bij het sprongpunt.

- 1) Tin „Kahlbaum” „zur Analyse”. Zie W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE. Comm. No. 219d. J. N. VAN DEN ENDE, dissertatie Leiden, 1932, blz. 70. De heer J. DROP vond na een analyse, dat het tin 0.01 à 0.02% ijzer, nog aanmerkelijk minder Cu, en geen andere bijmengsels bevatte.

In fig. 20 zijn vier punten uit de publicaties van KEESOM en VAN DEN ENDE, aangegeven door \triangle , ingevoegd, evenals drie andere punten, voorgesteld door ∇ , welke laatste door hen werden afgeleid uit vereffende waarden van hun metingen. Het blijkt, dat de overeenstemming van hun waarnemingen met de onze voldoende is.

De metingen II p en II q, aangegeven door \square in fig. 21, verdienen speciaal de aandacht, omdat, zoals boven reeds vermeld, zij geschieden in een magnetisch veld, dat ingeschakeld was voor metingen in een naburige cryostaat. Wij schatten dit veld in onze cryostaat op ongeveer 7 gauss, zodat het sprongpunt met 0.04 graad verlaagd werd¹⁾. De punten behoren dus tot de niet-suprageleidende phase. Het aardmagnetisch veld (0.4 gauss) werd niet gecompenseerd. Het sprongpunt werd daardoor met 0.003 °K verlaagd. Maar bovendien zou dan een latente warmte worden ingevoerd, die wij volgens formule (33) kunnen schatten op 6×10^{-6} cal. Indien wij nu veronderstellen, dat deze latente warmte bij één temperatuur, bij het sprongpunt, optreedt²⁾, dan kan men hieruit afleiden, dat een fout van 1½ % bestaat bij de metingen juist bij het sprongpunt. Deze fout is zeker niet groter dan de mogelijke (zie blz. 30). Maar bovendien zal men bij de metingen betreffende thallium zien, dat de overgang naar de niet-suprageleidende toestand van een dusdanig gevormd blok niet bij één bepaalde temperatuur plaats vindt, maar in een temperatuurinterval. De latente warmte kan dan worden waargenomen als een supplementaire atoomwarmte in dat interval. In dit laatste geval zal de fout kleiner zijn, dan wanneer de overgang bij één bepaalde temperatuur geschiedde.

Behoudens de bovengenoemde onzekerheid, is er geen latente warmte waargenomen bij het sprongpunt.

Met behulp van een Θ , T -grafiek verkregen wij voor de vereffende waarden van Θ bij het sprongpunt (3.710 °K):

$$\Theta_s = 144.71 \text{ en } \Theta_n = 164.36 \text{ }^\circ\text{K.}$$

Beneden het sprongpunt wordt dan $C_s = 0.007826$, daar boven $C_n = 0.005327$ cal/°K.

1) Zie J. VOOGD, Dissertatie Leiden, 1931, blz. 27. Rapp. et Comm. 6e Congr. Int. du Froid, Buenos Aires 1932, No. 29, § 6.

2) D.w.z. in het ongunstigste geval.

Hieruit volgt voor de sprong in de atoomwarmte van tin:

$$\Delta C_o = C_s - C_n = 0.00250 \text{ cal/}^\circ\text{K}.$$

De conclusies, die wij kunnen trekken, zijn de volgende:

a. Uit fig. 21 blijkt, dat tussen 3.70 en 3.72 °K de atoomwarmte van tin afneemt van 0.0078 tot 0.0054 cal/°K. Het temperatuurinterval, waarin deze afname geschiedt, kan nauwkeuriger bepaald worden door een beschouwing van de punten II k en I q. De eindtemperatuur van II k is 3.699 °K, de begintemperatuur van I q 3.711 °K. Uit deze proeven kunnen wij besluiten, dat de verandering in de atoomwarmte moet zijn geschied tussen deze temperaturen. Het temperatuurinterval, waarin de verandering plaats vindt, is dus maximaal 0.012 °K. De verandering in de kromme van de atoomwarmte wekt dus sterk de indruk, dat wij hier met een sprong te doen hebben.

b. De temperatuur, waarbij deze sprong plaats heeft, verschilt minder dan 0.01 °K met het sprongpunt, zoals dat gemeten is bij weerstanden¹⁾.

c. De indruk, dat de verandering in de atoomwarmte in verband staat met het verschijnsel van de suprageleiding, wordt bevestigd door het feit, dat de sprong in de specifieke warmte uitblijft, als wij de suprageleiding verstoren door een magnetisch veld.

De grotere waarde van de specifieke warmte beneden het normale sprongpunt is dan volkomen verdwenen.

d. Het is uit het bovenstaande duidelijk, dat geen aanwijsbare latente warmte gemeten is.

Tot slot geven wij nog fig. 22.

In deze figuur zijn voorgesteld de waarden van θ van tin van 3.5 tot 3.9 °K.

Volgens de formule (32) van RUTGERS (blz. 15) is de sprong in de atoomwarmte van tin 0.00258 cal/°K, hetgeen niet veel verschilt met de experimentele waarde: 0.00250 cal/°K.

Wij verwijzen verder naar blz. 75, waar de formule van RUTGERS geverifieerd wordt voor tin en thallium.

¹⁾ Zie J. VOOGD. Dissertatie Leiden 1931, blz. 24.

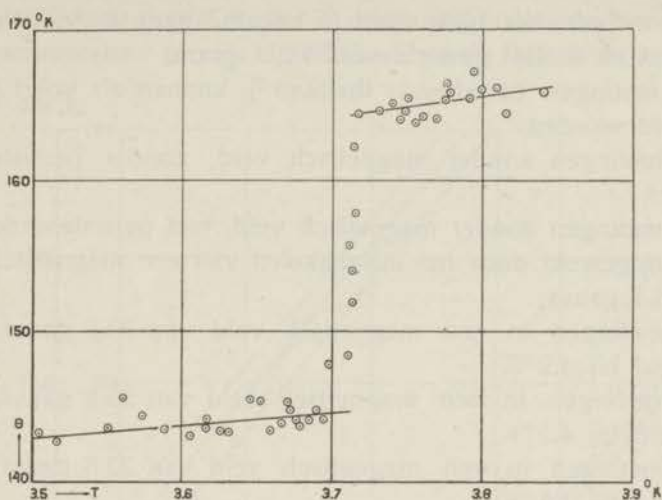


Fig. 22.

Waarden van θ van tin van 3,5 tot 3,9°K.

Uit onze metingen en ook uit die van KEESOM en VAN DEN ENDE blijkt, dat beneden het sprongpunt de atoomwarmte van tin een T^3 -wet volgt; daar boven echter wordt er niet meer zo goed aan voldaan. Zie fig. 22 en blz. 101, fig. 36.

§ 2. Algemene beschouwing over de calorimetrie van thallium

Na de onderzoeken betreffende tin scheen het wenselijk, de calorimetrie van andere suprageleiders ter hand te nemen. Bij de sprongpunten van kwik ¹⁾ en lood ²⁾ was geen anomalie in de atoomwarmten ontdekt, maar de mogelijkheid bestond, dat daar de sprong te klein was ten opzichte van de specifieke warmte van het atoomrooster. Wij konden schatten, dat de sprong, indien hij bij thallium dezelfde grootte-orde had als bij tin, nog met voldoende nauwkeurigheid te meten zou zijn.

Later werd het onderzoek uitgebreid door het aanzetten van magnetische velden.

¹⁾ H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST. Comm. No. 142c.

²⁾ W. H. KEESOM en DONALD H. ANDREWS. Comm. No. 185a; W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE. Comm. Nos. 203d en 213c. K. MENDELSSOHN en F. SIMON. Zs. f. phys. Chem. (B), 16, 72, 1932.

Het cilindrische blok werd in vacuum gegoten van thallium KAHLBAUM ¹⁾). Het gewicht was 731.1 gram.

De metingen betreffende thallium ²⁾) kunnen als volgt onderverdeeld worden:

a. metingen zonder magnetisch veld, zonder persisterende stromen;

b. metingen zonder magnetisch veld, met persisterende stromen, opgewekt door het uitschakelen van een magnetisch veld van 26.4 gauss;

c. metingen in een magnetisch veld van 33.6 gauss, ingeschakeld bij 4.2 °K;

d. metingen in een magnetisch veld van 59.9 gauss, ingeschakeld bij 4.2 °K;

e. metingen in een magnetisch veld van 33.6 gauss, ingeschakeld bij 1.5 °K;

f. metingen bij zeer lage temperaturen, waarbij de suprageleiding verstoord was door magnetische velden van 150 en 360 gauss;

g. experimenten, die een afkoeling aantoonen, wanneer wij de suprageleiding door een magnetisch veld boven de drempelwaarde verstoorden.

Reeds VAN DEN ENDE wees er in zijn dissertatie ³⁾) op, dat men bij het gebruik van weerstandsthermometers zeer voorzichtig moet zijn, omdat in het algemeen $(\partial R/\partial H)_T$ ongelijk nul is. Vooral voor de metingen, waarbij persisterende stromen konden uitdoven, was dubbele voorzichtigheid gewenst, omdat wij dan zelfs het magnetisch veld, waarin de thermometer zich bevindt, niet met voldoende zekerheid kenden.

Daarom werd de phosphorbrons-weerstandsthermometer gecalibreerd, terwijl de kern in het thalliumblok geschroefd was,

1) SCHERING-KAHLBAUM A.G. was zo vriendelijk ons een kwalitatieve chemische analyse toe te zenden. 5 g. thallium, in salpeterzuur opgelost, gaf een kleurloze oplossing. Het metaal bevat een duidelijk spoorje zilver en is bijna volkomen vrij van lood. Verder bevat het geen koper, tin en thalliums sesquioxyden. Bovendien valt het door ons gevonden sprongpunt (2.36 °K) tot op 0.01 graad samen met dat, gevonden door H. KAMERLINGH ONNES en W. TUYN, Comm. No. 160*a*, en door W. J. DE HAAS en J. VOOGD, Comm. No. 212*d*.

2) W. H. KEESOM en J. A. KOK, Comm. No. 230*c*, Physica **1**, 175, 1933-1934; Comm. No. 230*e*, Physica **1**, 503, 1933-1934; Comm. No. 232*a*, Physica **1**, 595, 1933-1934.

3) blz. 85.

zodat tijdens de calibraties de omstandigheden van inwendig veld en temperatuur precies dezelfde waren als tijdens de metingen ¹⁾.

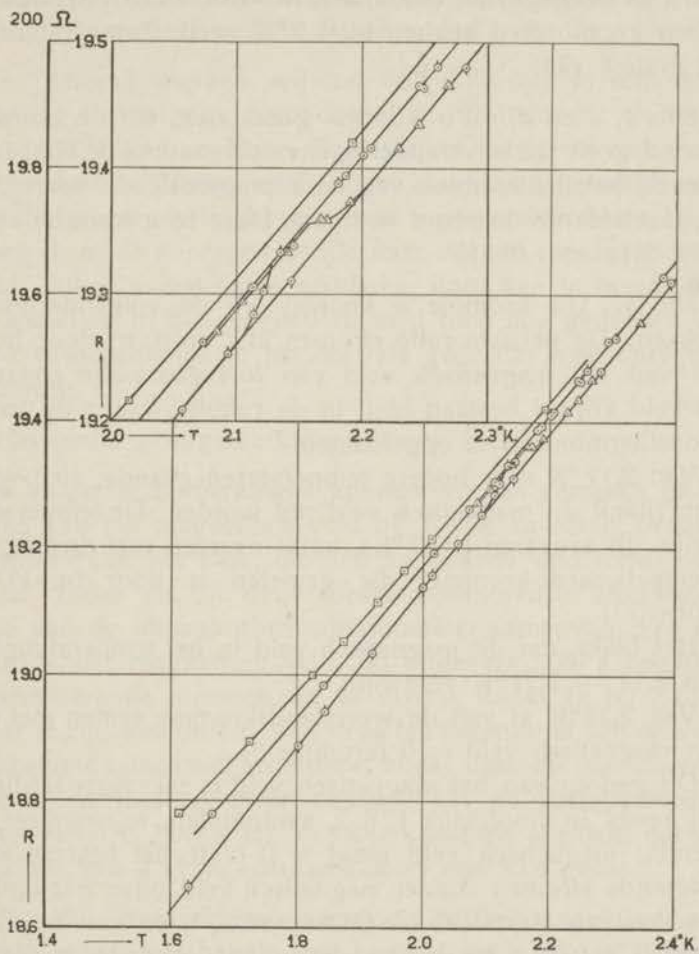


Fig. 23.

Weerstand van de phosphorbronthermometer in:

- a. \circ magnetisch veld = 0, geen persistente stromen;
- b. \triangle " " = 0, persistente stromen van 26.4 gauss;
- c. \odot " " = 33.6 gauss, aangezet bij 4.2°K;
- d. \square " " = 59.9 " " " 4.2°K;
- e. \ominus " " = 33.6 " " " 1.5°K.

¹⁾ De temperaturen werden weer berekend met behulp van de dampdrukken van het heliumbad in de cryostaat. Het spreekt vanzelf, dat het blok direct in aanraking was met het bad van vloeibaar helium.

De resultaten van deze calibraties zijn voorgesteld in fig. 23.

De calibraties, behorende bij de metingen, genoemd onder *f*, zijn niet aangegeven, omdat wij in velden van 150 en 360 gauss alleen gecalibreerd hebben bij 1.3°K, welke temperatuur buiten de grafiek valt.

Sub *a*, *c* en *d*. Wij kunnen goed zien, dat de krommen *a*, *c* en *d* geen sterke veranderingen ondergaan bij de temperaturen, waarbij het thalliumblok van de suprageleidende naar de niet-suprageleidende toestand overgaat. Deze temperaturen zijn resp. 2.36, 2.11 en 1.91°K.

Sub *b*. Uit kromme *b* kunnen wij de volgende conclusies trekken. De persisterende stromen, die ontstaan door het afzetten van het magnetisch veld van 26.4 gauss zijn zodanig, dat dit veld vrijwel bestaan blijft in de ruimte, waarin de phosphor-bronsthermometer is opgehangen.

Van 2.17°K naar hogere temperaturen gaande, zien wij langzamerhand dit magnetisch veld nul worden. De temperatuur, bij welke dit aanvangt (2.17°K), komt overeen met de magnetische drempelwaarde-kromme, die gemeten is door DE HAAS en VOOGD¹⁾.

Het blijkt, dat dit magnetisch veld in het temperatuur-interval van 2.17 — 2.21°K verdwijnt.

Van 2.21°K af valt de weerstandskromme samen met die van een magnetisch veld = 0 (kromme *a*).

Dit gedrag van het magnetisch veld is zeer eigenaardig. Zoals wij reeds in hoofdstuk I, § 2, aantoonde, is, wanneer het inwendig magnetisch veld altijd = 0 blijft, het bestaan van persisterende stromen zonder magnetisch veld onwaarschijnlijk. De proeven van MEISSNER en OCHSENFELD²⁾ en van DE HAAS en Mevr. CASIMIR³⁾ tonen aan, dat in het grootste gedeelte van een blok van een suprageleider het inwendig magnetisch veld altijd nul is. Dit leidt ons tot de veronderstelling, dat tijdens de afkoeling in het magneetveld toch gedeelten van het blok bestaan,

¹⁾ W. J. DE HAAS en J. VOOGD. Comm. No. 212*d*. J. VOOGD. Dissertatie Leiden 1931, blz. 75.

²⁾ W. MEISSNER en R. OCHSENFELD. Naturw. **21**, 787, 1933.

³⁾ W. J. DE HAAS en J. M. CASIMIR-JONKER. Comm. No. 229*d*; Physica **1**, 291, 1933—1934. Zie ook: G. N. RJABININ en L. W. SCHUBNIKOW. Nature, **134**, 286, 1934; **135**, 109, 1935 en blz. 9 van dit proefschrift.

die krachtlijnen blijven bevatten, en dat dus waarschijnlijk niet-suprageleidende draden of bundels in stand blijven.

Wij zullen tot deze kwestie terugkeren bij de bespreking van de metingen van de specifieke warmte, onder *b*.

Sub *c*. Hierbij merken wij het volgende op: in schijnbare tegenstelling tot hetgeen gevonden is door MEISSNER en OCHSENFELD, DE HAAS en Mevr. CASIMIR, schijnt het inwendig veld niet te verdwijnen, zodat, zoals onder *a* reeds aangetoond werd, er geen sterke verandering bestaat in de weerstandskromme bij de overgang van de suprageleidende naar de niet-suprageleidende toestand. Dit is eveneens te verklaren, door aan te nemen, dat bij de afkoeling in het magnetisch veld toch nog gedeelten van het blok (waarschijnlijk in het centrale gedeelte) niet-suprageleidend blijven.

d. Het onder *c* opgemerkte geldt ook hier.

e. De volgende opmerkingen kunnen worden gemaakt. Bij het aanzetten van het magnetisch veld bij 1.5°K ontstaan persistente stromen in het blok, die het magnetisch veld totaal compenseren, zodat de bij deze toestand behorende weerstandskromme van de fosforbronsthermometer samenvalt met die, gemeten zonder magnetisch veld. Bij ongeveer 2.09°K beginnen deze persistente stromen uit te doven, totdat zij bij 2.13°K blijkbaar 0 zijn geworden. Van deze temperatuur af valt de weerstandskromme samen met kromme *c*, zodat daar de persistente stromen geen invloed meer hebben. Uit de drempelwaardekromme van DE HAAS en VOOGD kan men afleiden, dat een temperatuur van 2.11°K correspondeert met 33.4 gauss.

Verder kan nog worden vermeld, dat het magnetisch veld opgewekt werd met behulp van een solenoïde, die zo lang en smal was, dat het magnetisch veld als vrijwel homogeen beschouwd kan worden.

Bovendien hebben wij voor de metingen onze meetkern enigszins verbeterd, door een weinig heliumgas uit te laten, waardoor de druk van dit gas verminderde tot 5 cm. kwikdruk bij 20°C en de condensatie pas bij ongeveer 1°K begint. De warmtecapaciteit van de kern werd dus kleiner (zie blz. 26).

Uit het bovenstaande blijkt nog, dat de magnetische velden en vooral de daardoor ontstane persistente stromen, de nauw-

keurigheid van de metingen zeer in ongunstige zin beïnvloeden. Het moet dan ook overwogen worden, om bv. de kern of althans de meetdraden te omringen door een bekleding, vervaardigd van een suprageleider met een hoog sprongpunt en hoge drempelwaarden, zodat het magnetisch veld, waarin de thermometers zich bevinden, altijd nul is.

In de meeste gevallen, als wij de ZERNIKE Zc-galvanometer, met een meetstroom van 0.4 mA gebruikten, kwam 10 cm. op de galvanometerschaal overeen met 0.01°K , zodat wij temperatuurverschillen van 10^{-5} graad nog konden schatten.

Voor de berekening van de opwarming uit de toename van de weerstand gebruikten wij een dT/dR -grafiek.

De warmtecapaciteit van het thalliumblok was veel groter dan die van het zilverblok en het vacuum was heel goed, we konden dus de „ideale opwarmingen” berekenen door de voor- en naperiode van de temperatuurkromme te extrapoleren naar het midden van de stooktijd.

§ 3. *De atoomwarmte van thallium, zonder magnetisch veld en zonder persisterende stromen, in het gebied van vloeibaar helium.*

Wij verkregen de resultaten, opgegeven in tabel VII. Die in vloeibaar helium zijn voorgesteld in fig 24.

Geen latente warmte werd waargenomen bij het passeren van het sprongpunt. De latente warmte, die veroorzaakt wordt, doordat wij het aardmagnetisch veld niet compenseren, bedraagt¹⁾ 5×10^{-5} cal, hetgeen weer in het ongunstigste geval²⁾ een fout kan geven van ruim 1% in de atoomwarmte. In verband met de in hoofdstuk II § 2 besproken mogelijke fout, is deze latente warmte dus ook in het ongunstigste geval nog niet waar te nemen. De fout in de absolute temperatuur bedraagt -0.003°K .

Wij deden ook enige waarnemingen bij temperaturen van vloeibare waterstof. De resultaten zijn in tabel VII ingevoegd. Zij komen goed overeen met de metingen van CLUSIUS en VAUGHAN³⁾.

1) Zie de analoge berekening voor tin op blz. 63.

2) Wanneer n.l. die latente warmte bij één bepaalde temperatuur optreedt en niet in een interval.

3) K. CLUSIUS en J. V. VAUGHAN, Journ. Am. Chem. Soc. 52, 4686, 1930. Oudere metingen: W. NERNST en F. SCHWERS, Sitzungsber. d. Kgl. Pr. Akad. d. Wiss. 1914, blz. 355.

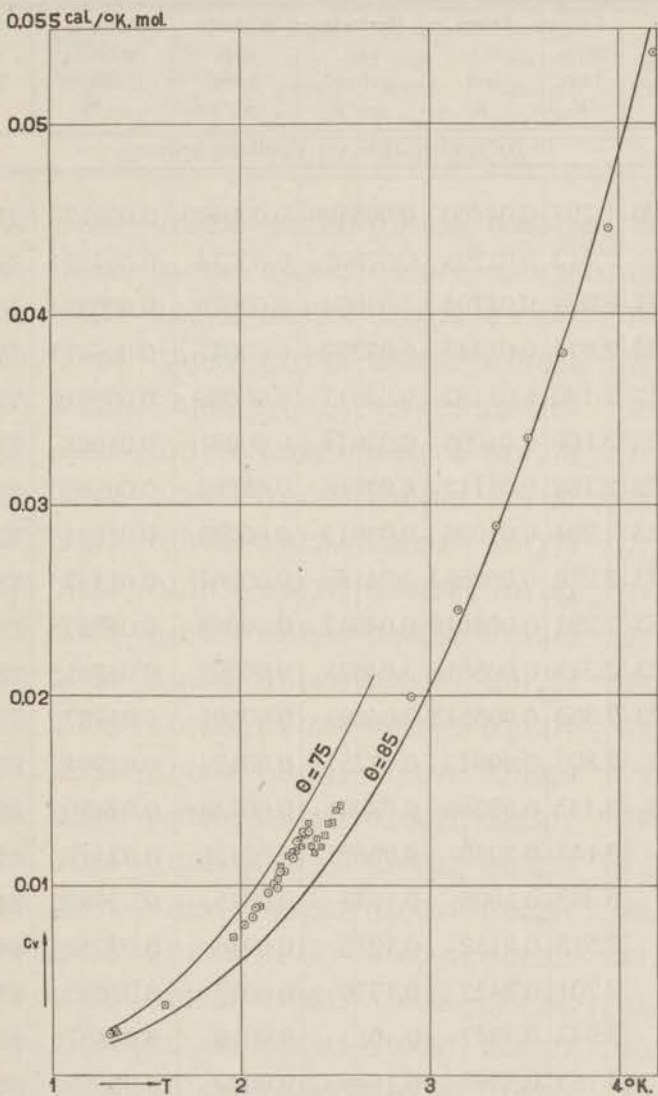


Fig. 24.

Atoomwarmte van thallium.

○ 18 Nov. 1932 □ 25 Nov. 1932.

△ 21 Dec. 1932.

TABEL VII.
Atoomwarmte van thallium.

No.	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur °K	Temp. verand. °K	Warmte-cap. geheel cal/°K	Warmte-cap. kern cal/°K	Atoomwarmte thallium cal/°K	Θ °K	Galvanometer, weerstandsthermometer, meetstroom.
18 November 1932 (in vloeibaar helium)								
la	0.0003620	1.297	0.04469	0.008100	0.000430	0.002172	77.1	Zernike phosphor-brons, 0.4 mA.
b	0.0003754	2.012	0.01291	0.02907	0.00074	0.007921	78.1	
c	0.0005497	2.058	0.01794	0.03064	0.00076	0.008354	78.5	
d	0.0004693	2.073	0.01443	0.03252	0.00077	0.008877	77.5	
e	0.0004157	2.140	0.01182	0.03517	0.00080	0.009610	77.7	
f	0.0004023	2.169	0.01095	0.03674	0.00081	0.01005	77.7	
g	0.0004023	2.188	0.01112	0.03618	0.00082	0.009886	79.1	
h	0.0004023	2.204	0.01028	0.03913	0.00083	0.01071	77.4	
i	0.0004023	2.270	0.009603	0.04189	0.00087	0.01147	78.0	
j	0.0004023	2.291	0.008916	0.04512	0.00088	0.01237	76.7	
k	0.0004023	2.328	0.008612	0.04671	0.00089	0.01281	77.1	
l	0.0004023	2.353	0.008573	0.04693	0.00091	0.01287	77.7	
m	0.007216	2.898	0.09943	0.07257	0.00124	0.01994	82.7	
n	0.008355	3.145	0.09386	0.08901	0.00138	0.02450	83.8	
IIa	0.02026	3.147	0.2279	0.08891	0.00139	0.02447	84.1	
b	0.02092	3.348	0.1995	0.1048	0.0015	0.02888	84.5	
c	0.02615	3.515	0.2152	0.1215	0.0016	0.03352	84.4	
d	0.03334	3.701	0.2422	0.1376	0.0017	0.03800	85.2	
e	0.05238	3.943	0.3247	0.1613	0.0019	0.04457	86.1	
f	0.08935	4.183	0.4592	0.1946	0.0022	0.05379	85.9	
1 December 1932 (in vloeibare waterstof)								
la	4.689	16.517	0.666	7.037	0.090	1.940 ¹⁾	88.9	Zernike, constantaan, 1 mA.
b	5.791	17.961	0.779	7.441	0.119	2.044	93.8	
c	7.549	18.819	0.892	8.462	0.139	2.324	90.8	

1) Een correctie van C_p naar C_v , maximaal 0.003 bij 18.8°K, was noodzakelijk.

TABEL VII (vervolg).
Atoomwarmte van thallium.

No.	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur °K	Temp. verand. °K	Warmte-cap. geheel cal/°K	Warmte-cap. kern cal/°K	Atoomwarmte thallium cal/°K	Θ °K	Galvanometer, weerstandsthermometer, meetstroom.
25 November 1932 (in vloeibaar helium)								
la	0.0004467	1.590	0.03236	0.01380	0.00055	0.003706	79.5	Zernike, phosphor-brons, 0.4 mA.
b	0.0007055	1.957	0.02641	0.02671	0.00074	0.007261	78.2	
c	0.0007055	2.098	0.02157	0.03270	0.00078	0.008925	78.3	
d	0.0007055	2.190	0.01866	0.03781	0.00082	0.01034	77.9	
e	0.0006820	2.208	0.01692	0.04031	0.00083	0.01104	76.7	
f	0.0007055	2.230	0.01795	0.03930	0.00084	0.01075	78.3	
g	0.0007055	2.247	0.01671	0.04222	0.00085	0.01157	77.0	
h	0.0007525	2.272	0.01755	0.04288	0.00087	0.01175	77.4	
i	0.0007055	2.288	0.01634	0.04317	0.00088	0.01182	77.8	
j	0.0007055	2.304	0.01554	0.04540	0.00088	0.01245	77.0	
k	0.0007055	2.320	0.01600	0.04409	0.00089	0.01208	78.4	
l	0.0007074	2.335	0.01526	0.04636	0.00090	0.01271	77.5	
m	0.0007074	2.350	0.01460	0.04845	0.00091	0.01329	79.1	
n	0.0007074	2.368	0.01600	0.04421	0.00091	0.01211	79.9	
o	0.0007074	2.384	0.01643	0.04306	0.00092	0.01178	81.2	
p	0.0007074	2.401	0.01549	0.04567	0.00094	0.01251	80.1	
q	0.0007074	2.420	0.01606	0.04405	0.00095	0.01205	81.8	
r	0.0007074	2.439	0.01527	0.04633	0.00096	0.01268	81.0	
s	0.0007074	2.456	0.01460	0.04845	0.00097	0.01327	80.3	
t	0.0007074	2.479	0.01456	0.04859	0.00098	0.01331	81.0	
u	0.0007074	2.500	0.01386	0.05104	0.00099	0.01399	80.3	
v	0.0007074	2.519	0.01361	0.05198	0.00100	0.01425	80.4	
21 December 1932 (in vloeibaar helium)								
IIIa	0.0004050	1.310	0.05042	0.008033	0.00044	0.002122	78.8	Zernike, phosphor-brons, 0.4 mA.
b	0.0004185	1.338	0.04880	0.008577	0.00045	0.002272	78.8	

Uit onze waarnemingen leidden wij een kromme van vereffende waarden van Θ af en met behulp daarvan berekenden wij atoomwarmten voor regelmatige temperaturen (tabel VIII, fig. 25).

TABEL VIII
Atoomwarmte van thallium.
Vereffende waarden.

T °K	Θ °K	C_p cal/°K	T °K	Θ °K	C_p cal/°K
1.3	78.82	0.002084	2.36	77.23	0.01325*
1.4	78.75	0.002610	2.36	80.36	0.01177*
1.5	78.66	0.003221	2.4	80.55	0.01229
1.6	78.60	0.003918	2.5	81.01	0.01365
1.7	78.48	0.004722	2.6	81.46	0.01510
1.8	78.36	0.005630	2.7	81.92	0.01663
1.9	78.23	0.006654	2.75	82.18	0.01741
2.0	78.10	0.007800	3.0	83.28	0.02171
2.1	77.89	0.009103	3.5	84.90	0.03254
2.2	77.69	0.01055	4.0	85.83	0.04702
2.3	77.40	0.01219	4.2	86.13	0.05386

*) Bij 2.36 °K: $\Delta C_p = 0.00148$ cal/°K.

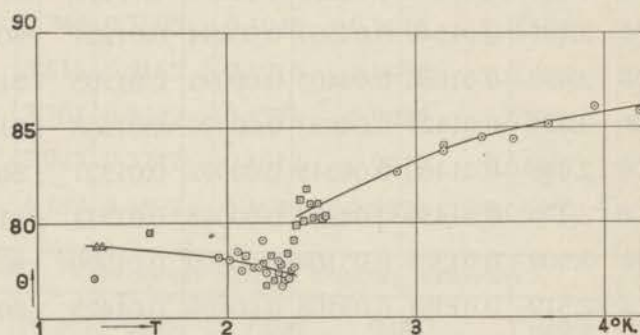


Fig. 25.

Waarden van Θ van thallium.

○ 18 Nov. 1932. □ 25 Nov. 1932.

△ 21 Dec. 1932.

Deze resultaten besprekende, komen wij tot de volgende conclusies:

a. De atoomwarmte van thallium maakt bij 2.36 °K een sprong van 0.01325 naar 0.01177 cal/°K. Op blz. 64 vermeldden wij reeds de goede overeenstemming tussen de experimenteel bepaalde sprong (ΔC_0) voor tin met de volgens de formule van RUTGERS berekende:

$$\Delta C_0 = \frac{VT_0}{4\pi} \left(\frac{dH}{dT} \right)_{T_0}^2 \quad ^1), \quad (32)$$

waarin V het atoomvolume bij het sprongpunt is, T_0 de sprongpuntstemperatuur en $\left(\frac{dH}{dT} \right)_{T_0}$ = de afgeleide van de kromme van de drempelwaarden bij de temperatuur T_0 .

Voor beide metalen, tin en thallium, geven wij in tabel IX een uitvoerige verificatie.

TABEL IX.
Verificatie van de vergelijking van RUTGERS.

element	T_0 °K	V cm ³ /mol	dH/dT gauss/°K	ΔC_0 ber. cal/°K	ΔC_0 waargen. cal/°K
tin	3.71	16.0	151.2	0.00258	0.00250
thallium	2.36	16.9	137.4	0.00144	0.00148

Zowel bij tin als thallium is de overeenstemming tussen experiment en berekening goed te noemen.

De sprong ΔC_0 bedraagt bij tin 40 % van de atoomwarmte bij het sprongpunt, bij thallium 12 %. Ook in absolute maat is de sprong bij thallium kleiner en wel is hierbij op te merken, dat hij ongeveer evenredig is met de absolute sprongpuntstemperatuur, in overeenstemming met formule (45) op blz. 21.

Zoals P. M. VAN ALPHEN opmerkte, zouden volgens de vergelijking van RUTGERS verschillende legeringen met een grote waarde van $(dH/dT)_{T_0}$ ook een grote waarde van ΔC_0 moeten

¹⁾ Zie blz. 15.

vertonen. Zo heeft $(dH/dT)_{T_0}$ voor Bi_5Tl_3 een waarde van 1900 Gauss/°K, voor $PbTl_2$ 1400 Gauss/°K. Maken wij nu de aanname, dat de specifieke warmte van niet-suprageleidend $PbTl_2$ ongeveer gelijk is aan die van lood en thallium, dan is gemakkelijk te berekenen, dat bij het sprongpunt van $PbTl_2$ (4.1°K) de specifieke warmte van $PbTl_2$ een sprong vertonen zal, die zeer groot is. Beneden het sprongpunt zou dan nl. de specifieke warmte van genoemde legering $1\frac{1}{2}$ maal zo groot zijn dan daarboven.

De experimenten van KEELEY, MENDELSSOHN en MOORE¹⁾ tonen echter aan, dat een zo groot effect uitgesloten is. Bij gewone legeringen is dit niet te verwonderen, omdat wij, bij een bepaling van het sprongpunt door middel van de weerstand van een metaal, alleen maar die temperatuur leren kennen, waarbij een suprageleidende kortsluiting in de legering is ontstaan. Een groot gedeelte van het blok kan dan nog niet-suprageleidend zijn.

Het is echter niet goed te begrijpen, waarom een verbinding als $PbTl_2$ eenzelfde gedrag zou vertonen als een gewone legering²⁾.

b. De verandering van Θ als functie van de temperatuur is in het suprageleidende gebied zeer gering, in het niet-suprageleidende iets groter. Deze laatste verandering is echter niet zo groot als bij zink en zilver. (Hoofdstuk III).

§ 4. *De latente warmte bij de overgang van suprageleidend in niet-suprageleidend thallium in een magnetisch veld.*

Bij deze metingen moeten we onderscheid maken tussen de gevallen, waarbij wij het magnetisch veld hebben aangezet bij het kookpunt van helium en die, waarbij het veld bij de laagste temperatuur van de serie metingen is aangebracht. In § 2 van dit hoofdstuk wezen wij reeds op het feit, dat wij tot het inzicht waren gekomen, dat in ons blok de magnetische krachtlijnen toch blijven bestaan tijdens de afkoeling in een magnetisch veld,

1) T. C. KEELEY, K. MENDELSSOHN en J. R. MOORE. Nature **134**, 773, 1934.

2) Ook de warmtegeleiding van $PbTl_2$ vertoont een abnormaal gedrag. Zie: W. J. DE HAAS en H. BREMMER, Comm. No. 220c. In verband hiermede schijnt te staan, dat in sommige suprageleidende legeringen toch krachtlijnen kunnen bestaan. Zie b.v. voor Bi_5Tl_3 en $Pb-Tl$: W. J. DE HAAS en J. M. CASIMIR-JONKER, Nature, **135**, 30, 1935; Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **38**, 2, 1935. Voor $Pb-Bi$, $Sn-Cd$, $Sn-Bi$: K. MENDELSSOHN en J. D. BABBITT. Nature, **133**, 459, 1934. Ook: J. N. RJABININ en L. W. SCHUBNIKOW. Nature, **135**, 511, 1935. C. J. GORTER. Physica, **2**, 449, 1935.

doordat zij op een dusdanige wijze voortdurend a.h.w. samengedrongen worden in een samenhangende cylinder of in een systeem van bundels¹⁾ in de nabijheid van de geometrische as van het blok, dat de sterkte van het magnetisch veld in die delen boven de drempelwaarde ligt. Deze aanname is niet in strijd met de metingen van MEISSNER en OCHSENFELD.

Dit wil dus zeggen, dat (bij beschouwing van fig. 32, blz. 90), bij het afleggen van de wegen AB en EDCB, in B naar de twee gevallen twee verschillende toestanden ontstaan. In het laatste geval zal in B niet al het materiaal van het blok naar de supra-geleidende toestand zijn overgegaan. Gaan wij dan de latente warmte in het punt A meten, dan verkrijgen wij slechts een gedeelte van de totale latente warmte, omdat reeds bij B een gedeelte van het blok niet-suprageleidend was.

Wij zien hier dus duidelijk de relatie tussen de vorm van de supra-geleider en de al of niet omkeerbaarheid van het kring-proces, die besproken werd in hoofdstuk I, § 3.

De metingen zijn de volgende:

1. Een magnetisch veld van 33.6 gauss, gericht volgens de geometrische as van het blok, werd vóór de afkoeling, bij 4.2 °K dus, ingeschakeld. De resultaten zijn verzameld in tabel X en grafisch voorgesteld in fig. 26.

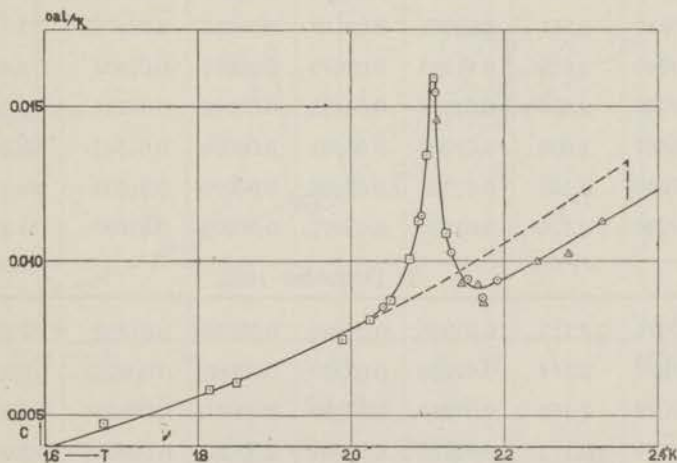


Fig. 26.

Atoomwarmte van thallium.

Magnetisch veld van 33.6 gauss, ingeschakeld bij 4.2 °K.

○ 18 November, □ 2 December, △ 21 December 1932.

1) Zie C. J. GORTER en H. B. G. CASIMIR, Physica 1, 306, 1933-1934.

TABEL X.
Atoomwarmte van thallium.
 Magnetisch veld 33.6 gauss, ingeschakeld bij 4.2°K.

No.	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur °K	Temp. verand. °K	Warmte cap. geheel cal/°K	Warmte cap. kern cal/°K	Atoomwarmte thallium cal/°K	θ °K	Galvanometer, weerstands-thermometer, meetstroom.
18 December 1932.								
Vla	0.0007026	2.042	0.02251	0.03121	0.00075	0.008517	77.4	Zernike, phosphorbrons, 0.4 mA.
b	0.0007026	2.092	0.01678	0.04188	0.00078	0.01149	71.9	
c	0.0007026	2.110	0.01252	0.05614	0.00078	0.01548	65.5	
d	0.0007026	2.131	0.01868	0.03762	0.00080	0.01029	74.7	
e	0.0007026	2.152	0.02034	0.03454	0.00081	0.009431	78.8	
f	0.0007026	2.172	0.02102	0.03235	0.00082	0.008815	81.4	
g	0.0007026	2.191	0.02053	0.03422	0.00082	0.009394	80.4	
2 December 1932.								
Ia	0.0006098	1.676	0.03468	0.01759	0.00058	0.004753	77.2	Zernike, phosphorbrons, 0.4 mA.
b	0.0007036	1.815	0.03277	0.02147	0.00064	0.005823	78.0	
c	0.0007036	1.850	0.03151	0.02233	0.00066	0.006058	78.6	
d	0.0007036	1.988	0.02569	0.02739	0.00073	0.007454	78.7	
e	0.0007040	2.024	0.02371	0.02970	0.00075	0.008094	78.0	
f	0.0007040	2.051	0.02201	0.03199	0.00076	0.008732	77.1	
g	0.0007040	2.076	0.01913	0.03679	0.00077	0.01007	74.4	
h	0.0007040	2.088	0.01708	0.04122	0.00078	0.01131	72.0	
i	0.0005867	2.098	0.01202	0.04881	0.00078	0.01343	68.3	
j	0.0007040	2.108	0.01236	0.05696	0.00079	0.01593	64.8	
k	0.0007040	2.124	0.01770	0.03977	0.00079	0.01090	74.2	
21 December 1932.								
Va	0.0007079	2.112	0.01340	0.05284	0.00079	0.01455	67.2	Zernike, phosphorbrons, 0.4 mA.
b	0.0007079	2.144	0.02089	0.03389	0.00080	0.009252	79.0	
c	0.0007079	2.165	0.02094	0.03380	0.00081	0.009224	79.9	
d	0.0007079	2.173	0.02238	0.03164	0.00082	0.008617	82.0	
e	0.0007079	2.243	0.01936	0.03657	0.00085	0.009987	80.6	
f	0.0007079	2.284	0.01891	0.03743	0.00087	0.01022	81.5	
g	0.0007079	23.27	0.01789	0.03943	0.00089	0.01076	79.3	

De gebroken lijn stelt voor de atoomwarmte van suprageleidend thallium, zonder uitwendig magnetisch veld.

De scherpe top van de kromme bij 2.11 °K komt overeen met het punt, waar volgens de metingen van DE HAAS en VOOGD¹⁾ in het beschouwde magnetisch veld de suprageleiding verdwijnt. Een voor de hand liggende veronderstelling is, dat de scherpe spits bij ongeveer 2.11 °K in werkelijkheid is te danken aan een latente warmte. Omdat die latente warmte niet bij één bepaalde temperatuur optreedt, is het dus waarschijnlijk, dat de suprageleiding langzamerhand in een temperatuurinterval verdwijnt in verband met de inhomogeniteit in het veld, veroorzaakt door de aanwezigheid van het suprageleidende blok.

2. Een magnetisch veld van 59.9 gauss, gericht volgens de geometrische as van het blok, werd ingeschakeld bij 4.2 °K. Tabel XI geeft de resultaten, die weer grafisch voorgesteld zijn in fig. 27.

De scherpe spits van de kromme bij 1.91 °K komt weer overeen met het punt, waar volgens DE HAAS en VOOGD's metingen de suprageleiding verdwijnt.

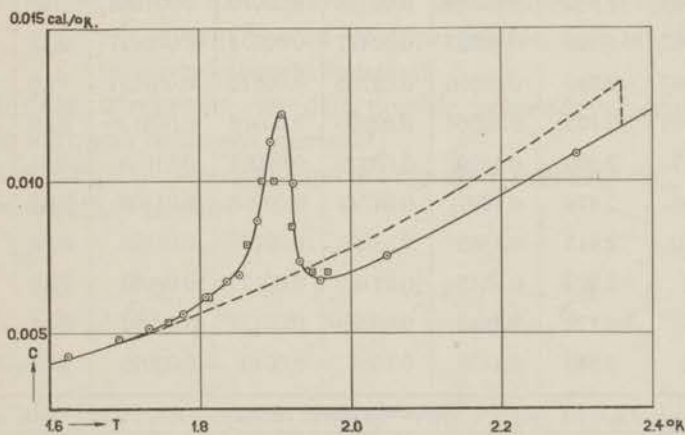


Fig. 27.

Atoomwarmte van thallium.
Magnetisch veld 59.9 gauss, ingeschakeld bij 4.2 °K.

○ 14 December, □ 21 December 1932.

1) W. J. DE HAAS en J. VOOGD, Comm. No. 212d.

TABEL XI.
Atoomwarmte van thallium.
Magnetisch veld 59.9 gauss, ingeschakeld bij 4.2°K.

No.	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur °K	Temp. verand. °K	Warmte cap. geheel cal/°K	Warmte cap. kern cal/°K	Atoomwarmte thallium cal/°K	Θ °K	Galvanometer, weerstands-thermometer, meetstroom.	
14 December 1931.									
IIIa	0.0007067	1.624	0.04508	0.01568	0.00057	0.004225	77.8	Zernike phosphorbrons, 0.4 mA.	
b	0.0007067	1.692	0.04005	0.01765	0.00059	0.004770	77.9		
c	0.0007067	1.732	0.03715	0.01902	0.00061	0.005147	77.7		
d	0.0007067	1.771	0.03413	0.02071	0.00063	0.005614	77.2		
e	0.0007067	1.807	0.03117	0.02267	0.00064	0.006159	76.3		
f	0.0007067	1.835	0.02877	0.02456	0.00065	0.006685	75.4		
g	0.0007067	1.852	0.02785	0.02538	0.00066	0.006911	75.2		
h	0.0007067	1.876	0.02227	0.03173	0.00067	0.008684	70.6		
i	0.0007067	1.894	0.01724	0.04099	0.00068	0.011127	65.4		
j	0.0007067	1.909	0.01597	0.04429	0.00069	0.01218	64.3		
k	0.0007302	1.924	0.02020	0.03615	0.00070	0.009911	69.3		
l	0.0007067	1.932	0.02619	0.02698	0.00070	0.007348	76.9		
m	0.0007067	1.959	0.02853	0.02477	0.00071	0.006727	80.3		
n	0.0007067	2.049	0.02556	0.02765	0.00075	0.007521	81.0		
o	0.0007067	2.105	0.02364	0.02989	0.00078	0.008139	81.0		
p	0.007277	2.300	0.1829	0.03979	0.00088	0.01088	80.4		Diesselhorst,
q	0.009005	2.478	0.1897	0.04747	0.00098	0.01300	81.2		
r	0.008790	2.615	0.1569	0.05602	0.00105	0.01537	81.4		
s	0.01788	2.878	0.2515	0.07109	0.00121	0.01954	82.9		
t	0.01605	3.122	0.1843	0.08709	0.00137	0.02397	84.1		
u	0.01559	3.340	0.1470	0.1061	0.0015	0.02925	84.0		
21 December 1931.									
IVa	0.0006611	1.757	0.03348	0.01975	0.00062	0.005349	78.0	Zernike, phosphorbrons, 0.4 mA.	
b	0.0007083	1.811	0.03105	0.02288	0.00065	0.006196	76.4		
c	0.0007083	1.863	0.02443	0.02899	0.00067	0.007918	72.3		
d	0.0007083	1.883	0.01943	0.03645	0.00068	0.01000	67.6		
e	0.0007083	1.899	0.01944	0.03644	0.00069	0.009995	68.2		
f	0.0007083	1.921	0.02276	0.03112	0.00070	0.008505	72.8		
g	0.0007083	1.949	0.02750	0.02574	0.00071	0.007001	78.9		
h	0.0007083	1.977	0.02752	0.02574	0.00072	0.006995	79.7		

De atoomwarmte bij 2.48 °K en hoger komt goed overeen met de atoomwarmte, gemeten zonder magnetisch veld.

Van 1.95 tot 2.1 °K is zij een weinig kleiner dan de extrapolatie naar lagere temperaturen van de kromme boven het normale sprongpunt. De resultaten onder *I* gedroegen zich op dezelfde manier. Waarschijnlijk doven daar nog persistente stromen uit.

Daar het niet zonder meer mogelijk is, de latente warmte direct te meten, hebben wij getracht, om met behulp van de figuren 26 en 27 de waarden daarvan te berekenen, aannemende, dat de overgang in een gebied geschiedt, waarin zowel suprageleidend als niet-suprageleidend thallium tegelijk aanwezig is.

In dit gebied, waar de suprageleiding verdwijnt, geldt dus:

$$Cdt = (1 - x) C_s dt + x C_n dt + r dx, \quad (64)$$

waarin *C* = de schijnbare, direct gemeten atoomwarmte,

C_s = de atoomwarmte in de suprageleidende toestand,

C_n = de atoomwarmte in de niet-suprageleidende toestand,

x = het gedeelte van het metaal, dat van de suprageleidende naar de niet-suprageleidende toestand is overgegaan,

r = de latente warmte, die wij moeten toevoeren bij de overgang van de suprageleidende naar de niet-suprageleidende toestand.

Bij deze berekening werden nog de volgende vereenvoudigende veronderstellingen gemaakt:

r is in het gehele overgangsgebied constant, evenals $\Delta = C_s - C_n$.

Het resultaat is dan:

$$r = e^{\frac{\Delta}{r_1} t'} \int_0^{t'} \gamma e^{-\frac{\Delta}{r_1} t} dt + e^{\frac{\Delta}{r_1} t'} \int_{t'}^{t_2} \gamma' e^{-\frac{\Delta}{r_1} t} dt. \quad (65)$$

r₁ is dan een voorlopige waarde van *r*. De benadering kan natuurlijk nog verder voortgezet worden.

Fig. 28 verduidelijkt een en ander.

Wij verkregen de volgende waarden:

$$\begin{array}{ll} T = 2.11 \text{ }^\circ\text{K} & r = 0.000276 \text{ cal/mol.} \\ 1.91 \text{ }^\circ\text{K} & 0.000346 \text{ " } \end{array}$$

De bovengenoemde resultaten nu, geven ons, in verband met

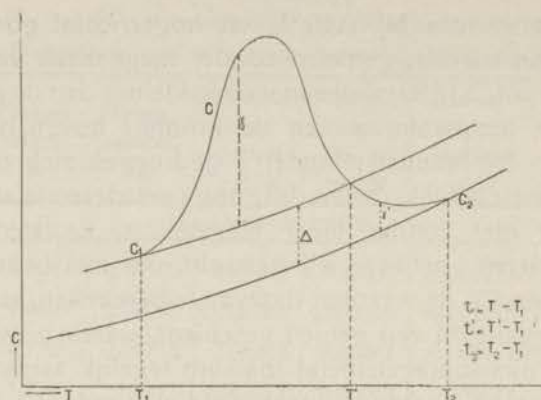


Fig. 28.

formules (22), (27) en (28) een middel om de waarde van T_Q te berekenen, dus we kunnen nagaan, of het proces omkeerbaar is of niet. Is het proces nl. omkeerbaar, dan zal $q = 0$ zijn.

Wij brengen nu in herinnering:

$$r = \int_{\bar{T}}^{T_0} \Delta C dt - \frac{H^2 V}{8\pi}, \quad (22)$$

$$r + T_Q = T \int_{\bar{T}}^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT, \quad (27)$$

$$T_Q = T \int_{\bar{T}}^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT - \int_{\bar{T}}^{T_0} \Delta C dT + \frac{H^2 V}{8\pi}. \quad (28)$$

In tabel XII zijn verzameld de data, die in verg. (28) voorkomen.

Wij noemden:

$$\int_{\bar{T}}^{T_0} \Delta C dT = \Delta(U_0 - U), \quad (66)$$

$$\int_{\bar{T}}^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT = \Delta(S_0 - S), \quad (67)$$

$$\Delta(U_0 - U) - T \Delta(S_0 - S) = \Delta(F_0 - F). \quad (68)$$

TABEL XII

Verificatie van de omkeerbaarheid bij het passeren van de drempelwaarde-kromme.

T °K	$\Delta(U_0 - U)$ cal/mol	$T\Delta(S_0 - S)$ cal/mol	$\Delta(F_0 - F)$ cal/mol	$\frac{H^2 V}{8\pi}$ cal/mol	T_Q cal/mol
2.11	0.000311	0.000295	0.000016	0.000018	0.000002
1.91	0.000446	0.000396	0.000050	0.000058	0.000008

Wanneer wij nu de getallen van de laatste kolom beschouwen, dan besluiten wij, dat een bepaalde aanwijzing, dat het proces onomkeerbaar zou zijn, niet aanwezig is.

Vergelijken wij die waarden van T_Q met de waarden van r (T_Q/r bedraagt nog niet 2%), dan kunnen wij gerust concluderen, dat uit een thermodynamisch oogpunt het kringproces als onomkeerbaar kan worden beschouwd en dat dus aan de vergelijkingen (27) en (28) voldaan is, wanneer $\varrho = 0$.

Het feit, dat aan de vergelijking van RUTGERS voldaan werd door tin en thallium, bewees reeds, dat bij het normale sprongpunt (T_0) niet alleen $\varrho = 0$ en $\frac{d\varrho}{dT} = 0$, maar dat daar ook $\frac{d^2\varrho}{dT^2}$ nul was.

Bovendien werd reeds vermeld, dat zelfs bij de laagste temperaturen het gehele blok nog niet suprageleidend was, als wij het afkoelden in een magnetisch veld. Zo is het begrijpelijk, dat eigenlijk moet gelden:

$$r = T \Delta(S_0 - S), \quad (69)$$

maar dat de gemeten waarden van r kleiner zijn, dan de berekende volgens form. (69) (zie tabel VIII). Een mogelijke verklaring van hetgeen gebeurt is de volgende: Wanneer wij het blok afkoelen in een magnetisch veld, dan blijven de centrale delen van het blok niet-suprageleidend. De oorzaak hiervan is, dat uit het suprageleidende metaal de krachtlijnen gedrongen worden, zodat bij verdere afkoeling de krachtlijndichtheid in de niet-suprageleidende bundels of cylinders zo groot blijft, dat daar minstens het veld van de drempelwaarde bij die temperatuur heerst. Hieruit

volgt, dat de doorsnede van de niet-suprageleidende bundels of cilindrs afneemt tijdens de afkoeling, en wel omgekeerd evenredig met de drempelwaarde bij de temperatuur, tot welke wij afgekoeld hebben.

Bij het opwarmen echter zullen de krachtlijnenbuizen of -naalden niet uitzetten, maar de diameter behouden, die zij bezaten bij de laagste temperatuur, waartoe wij afkoelden. Deze veronderstelling schijnt noodzakelijk om te verklaren, waarom nog steeds het gedeelte z ($z \leq 1$) van het metaal suprageleidend is bij het bereiken van de overgangstemperatuur. Bij deze temperatuur dringt het uitwendig magnetisch veld in het metaal in, doven de persisterende stromen uit en het suprageleidende metaal gaat over naar de niet-suprageleidende toestand.

Indien men deze verklaring accepteert, dan volgt daaruit, dat het gedeelte van het blok, dat suprageleidend is, afhangt van de sterkte van het uitwendig magnetisch veld en de temperatuur, tot waar het metaal is afgekoeld geweest.

Een vrij ruwe schatting afgeleid uit de afmetingen, de vorm van het blok en de magnetische drempelwaarde bij de laagste temperatuur, tot waar het blok afgekoeld is geweest, geeft de laatste kolom van tabel XIII.

Kolom 4 (z waargen.) bestaat uit het quotient van de getallen van de 2de en van de 3de kolom. Wij zien, dat de overeenstemming tussen de getallen van de 4de en de 5de kolom bevredigend is.

TABEL XIII

Vergelijking van de magnetische latente warmte van thallium met de berekende waarden.

T °K	$T\Delta(S_0 - S)$ cal/mol	r cal/mol	z waargenomen	z berekend
2.11	0.000295	0.000276	0.94	0.95
1.91	0.000396	0.000346	0.87	0.91

Dezelfde veronderstelling zou ook het feit kunnen verklaren, dat, zoals uit fig. 27 blijkt, de latente warmte, afgeleid uit de metingen van 21 December 1932, blijkbaar kleiner is dan die,

afgeleid uit de metingen van 14 December 1932. De eerste serie werd gemeten, nadat het metaal afgekoeld was geweest tot 1.7 °K, de tweede, na afkoeling tot 1.4 °K, zodat z in het laatste geval groter was dan in het eerste.

Een verdere verificatie van onze resultaten bestaat nog in het combineren van de formules (33) en (69), die ons de vergelijking

$$r = T \Delta(S_0 - S) = - \frac{VT}{4\pi} H \frac{dH}{dT} \quad (70)$$

geven, die echter in wezen dezelfde is, als vergelijking (29a) (Tabel XIV).

TABEL XIV.

Vergelijking van de uit ΔC berekende latente warmten met de met behulp van de drempelwaardekromme berekende waarden.

T °K	$T \Delta(S_0 - S)$ cal/mol	$-\frac{VT}{4\pi} H \frac{dH}{dT}$ cal/mol
2.11	0.000295	0.000278
1.91	0.000396	0.000409

Volgens GORTER en CASIMIR dient nog de demagnetisatiefactor κ te worden ingevoerd¹⁾. Het blijkt echter uit tabel XIV, dat die in ieder geval hier niet veel van 1 verschilt.

3. Slechts één serie waarnemingen werd verricht betreffende de atoomwarmte van thallium in een uitwendig magnetisch veld, terwijl de persisterende stromen, die door het inschakelen van het veld zijn opgewekt, aanwezig zijn.

Tabel XV bevat de resultaten van een serie metingen betreffende thallium, dat eerst afgekoeld werd zonder magnetisch veld tot 1.9 °K; een magnetisch veld van 33.6 gauss werd pas bij die temperatuur ingeschakeld en daarna constant gehouden.

De resultaten zijn grafisch voorgesteld in fig. 29.

Zoals men kan opmerken, lijkt de kromme veel op die van fig. 26. Het maximum is echter beslist hoger, en ligt bij een enigszins hogere temperatuur, nl. 2.12 °K.

Berekenen wij de latente warmte volgens de methode van blz. 81, dan vinden wij $r = 0.000289$ cal.

¹⁾ Zie blz. 17 en 18.

TABEL XV.

Atoomwarmte van thallium in een magnetisch veld van 33.6 gauss,
ingeschakeld bij 1.9 °K.

No.	Toegevoerde warmte cal	Tempe- ratuur °K	Temp. verand. °K	Warmte- cap. geheel cal/°K	Warmte- cap. kern cal/°K	Atoom- warmte thallium cal/°K	Θ °K	Galvano- meter, weerstand- thermometer, meetstroom.
18 November 1932.								
IIIa	0.0004031	2.081	0.01137	0.03545	0.00077	0.009696	75.5	Zernike, phosphor- brons, 0.4 mA.
b	0.0004031	2.091	0.01094	0.03685	0.00078	0.01008	74.9	
c	0.0004031	2.107	0.008415	0.04790	0.00078	0.01317	69.1	
d	0.0004031	2.111	0.007748	0.05203	0.00079	0.01433	67.3	
e	0.0008062	2.115	0.01372	0.05874	0.00079	0.01620	64.7	
f	0.0004031	2.119	0.005493	0.07338	0.00079	0.02023	60.2	
g	0.0004031	2.124	0.005275	0.07642	0.00080	0.02114	59.5	
h	0.0008062	2.130	0.01803	0.04470	0.00080	0.01227	71.3	
i	0.0004031	2.170	0.01118	0.03412	0.00081	0.009313	79.8	
j	0.0008062	2.213	0.02325	0.03468	0.00083	0.009464	81.0	

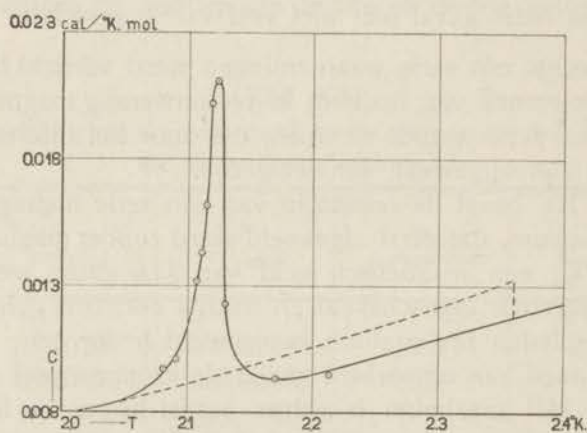


Fig. 29.

Atoomwarmte van thallium in een magnetisch veld van 33.6 gauss
ingeschakeld bij 1.9 °K.

Deze methode geeft tegelijkertijd het middel om te berekenen, hoe de overgang plaats vindt in het beschouwde interval. Fig. 30 geeft het resultaat van deze serie metingen (x = fractie van het metaal, dat naar de niet-suprageleidende toestand is overgegaan).

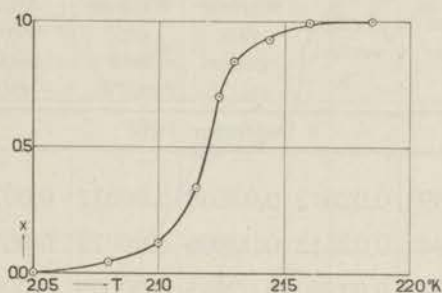


Fig. 30.

De overgang van de suprageleidende naar de niet-suprageleidende toestand bij toenemende temperatuur.

De formule (70) op blz. 85 geeft ons in dit geval $r_{\text{ber.}} = 0.000275$ cal/mol. Het blijkt dus, dat de factor z (zie in dit verband blz. 84, tabel XIII) in dit geval praktisch gelijk 1 is, terwijl ook de demagnetisatiefactor κ weer 1 genomen mag worden in dit geval. De hypothese, dat de overgang omkeerbaar is, ontvangt hierdoor eveneens nieuwe steun.

Wij willen echter opmerken, dat wij het betreuren, dat er slechts weinig punten gemeten konden worden, zodat onze conclusie, indien wij haar zouden moeten trekken uit de laatste serie metingen alleen, niet erg vast zou staan. Bovendien heeft het feit, dat even beneden 2.12°K de verandering van het inwendig magnetisch veld (waarin zich de phosphorbronsthermometer bevindt) zeer sterk is, de nauwkeurigheid van de metingen zeer ten ongunste beïnvloed.

§ 5. *Metingen betreffende de atoomwarmte van thallium, zonder magnetisch veld, maar met persisterende stromen.*

Een veld van 26.4 gauss werd ingeschakeld bij 4.2°K . Daarna werd de temperatuur verlaagd tot 1.92°K , bij welke temperatuur het uitwendig magnetisch veld werd verwijderd. Wij maakten toen een serie metingen van 1.97 tot 2.40°K . De resultaten zijn aangegeven in tabel XVI en grafisch voorgesteld in fig. 31.

TABEL XVI.
 Atoomwarmte van thallium,
 zonder uitwendig magnetisch veld, maar met persisterende stromen,
 opgewekt door het uitschakelen van een veld van 26.4 gauss.

No.	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur °K	Temp. verand. °K	Warmte-cap. geheel cal/°K	Warmte-cap. kern cal/°K	Atoomwarmte thallium cal/°K	Θ °K	Galvanometer, weerstandsthermometer, meetstroom.
8 December 1932.								
IIa	0.0007046	1.969	0.02642	0.02668	0.00072	0.007258	78.7	Zernike, phosphor-brons, 0.4 mA.
b	0.0007049	1.994	0.02513	0.02806	0.00073	0.007641	78.4	
c	0.0006806	2.034	0.02280	0.02985	0.00075	0.008136	78.3	
d	0.0007038	2.097	0.02135	0.03297	0.00078	0.009000	78.0	
e	0.0007038	2.120	0.02046	0.03440	0.00079	0.009397	77.8	
f	0.0007034	2.140	0.01965	0.03581	0.00080	0.009788	77.4	
g	0.0007038	2.158	0.01873	0.03757	0.00081	0.01028	76.8	
h	0.0007038	2.191	0.01855	0.03793	0.00082	0.01038	77.8	
i	0.0007038	2.229	0.01840	0.03825	0.00084	0.01046	79.0	
k	0.0007038	2.262	0.01768	0.03980	0.00086	0.01089	79.0	
l	0.0007038	2.279	0.01619	0.04347	0.00087	0.01191	77.3	
m	0.0007041	2.299	0.01594	0.04417	0.00088	0.01210	77.5	
n	0.0007038	2.315	0.01536	0.04582	0.00089	0.01256	77.1	
o	0.0007038	2.332	0.01513	0.04651	0.00090	0.01275	77.3	
p	0.0007038	2.352	0.01479	0.04759	0.00091	0.01305	77.3	
q	0.0007038	2.375	0.01602	0.04394	0.00092	0.01203	80.3	
r	0.0007989	2.404	0.01789	0.04466	0.00094	0.01222	80.3	

Wij nemen waar, dat bij 2.14 °K de atoomwarmte begint aan te groeien boven de waarden, die behoren tot de kromme van de atoomwarmte van de normale suprageleidende toestand. Bij 2.17 °K komt deze abnormale aangroeiing ten einde en gaat over in een veel langzamer toename (misschien zelfs, voor een

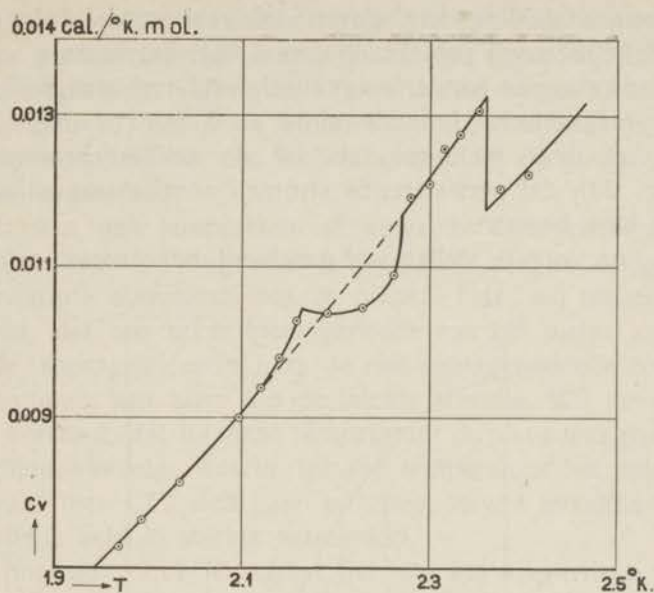


Fig. 31.

Atoomwarmte van thallium, zonder uitwendig magnetisch veld, maar met persisterende stromen, opgewekt door het uitschakelen van een veld van 26.4 gauss.

klein temperatuurinterval, in een afname), zodat bij een iets hoger gelegen interval de kromme van de atoomwarmten beneden de kromme van de normale suprageleidende toestand ligt. (De krommen snijden elkaar bij 2.19°K). De normale kromme wordt weer bereikt bij ongeveer 2.27°K en valt daar verder mee samen tot 2.40°K. Bij 2.36°K heeft dan de kromme de gewone sprong in de atoomwarmte meegemaakt.

Door middel van een integratie met een planimeter vonden wij:

$$\int_{2.14^{\circ}\text{K}}^{2.19^{\circ}\text{K}} (C_s - C) dT = -14 \times 10^{-6} \text{ cal/mol,}$$

$$\int_{2.19^{\circ}\text{K}}^{2.27^{\circ}\text{K}} (C_s - C) dT = 40 \times 10^{-6} \text{ cal/mol,}$$

waarin C de gemeten atoomwarmte en C_s de atoomwarmte in de normale suprageleidende toestand is.

Door de ingewikkelde vorm van het blok is het niet gemakkelijk, een verklaring voor het bovengenoemde gedrag te vinden,

die geen aanleiding kan geven tot veel tegenwerpingen. Op blz. 18 hebben wij reeds aangetoond, dat het bestaan van persisterende stromen zonder magnetisch veld niet waarschijnlijk is, als de magnetische inductie altijd $= 0$ is. Het blijkt echter, zowel uit deze metingen, als uit de calibratiekromme (blz. 67, fig. 23), dat persisterende stromen zonder magnetisch veld in ons blok bestaan.

Om ons voor te stellen wat geschiedt, beschouwen wij fig. 32.

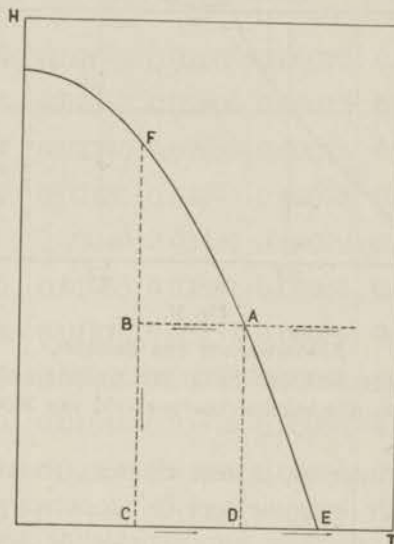


Fig. 32.

Het proces, dat zich afspeelt, volgt de lijn ABCDE, terwijl wij alleen tussen C en E de atoomwarmte hebben gemeten.

Wanneer wij nu het punt A passeren en het blok verder afkoelen tot B, dan zullen de krachtlijnen in het metalen blok zich geleidelijk verzamelen in bundels, die voortdurend een kleinere diameter aannemen en wel zodanig, dat het magnetisch veld sterk genoeg¹⁾ blijft, om het metaal in die bundel in de niet-suprageleidende toestand te houden. In het omringende suprageleidende metaal echter ontstaan persisterende stromen, die daar het magnetisch veld beletten, binnen te dringen. De uitschakeling van het magnetisch veld geeft aanleiding tot een

¹⁾ Die sterkte wordt aangegeven door het punt F op de drempelwaardekromme.

sterke supplementaire persisterende stroom, die voornamelijk rond de centrale krachtlijnenbundels loopt. Gaan wij nu van C uit de temperatuur verhogen, dan zal in het begin niets bijzonders gebeuren, terwijl de atoomwarmte een waarde heeft, die niet veel verschilt van die, welke behoort bij de gewone supra-geleidende toestand.

Maar van een temperatuur af, enigszins beneden D gelegen (bij onze proeven ongeveer 0.03 graad), begint de gemeten atoomwarmte abnormaal toe te nemen. Naar wij menen, betekent dit, dat een zeker klein gedeelte van het metaal overgaat van de supra-geleidende naar de niet-supra-geleidende toestand, hetgeen men kan zien aan de latente warmte. Wij nemen aan in dit verband, dat bij deze temperatuur de niet-supra-geleidende krachtlijnenbundels, waarin tot die temperatuur het veld overeenkwam met CF, zich gaan uitzetten, terwijl terzelfdertijd het magnetisch veld in sterkte vermindert.

Bij ongeveer 2.17 °K schijnt het, dat het magnetisch veld in de niet-supra-geleidende bundels de drempelwaarde bereikt, die bij die temperatuur behoort. Het magnetisch veld begint dan binnen te dringen in het metaal, waar persisterende stromen zich bevinden. Deze stromen worden dan vernietigd. Dit sluit in, dat het magnetisch veld in de niet-supra-geleidende draden verdwijnt, zodat het metaal kan overgaan in de supra-geleidende toestand. Bij dit proces komt latente warmte vrij, zodat een veel langzamer toename, of misschien zelfs een afname, van de atoomwarmte het gevolg is.

Volgens de aanwijzingen van de calibraties van de fosfor-bronsthermometer (blz. 67), is het magnetisch veld in de kern reeds verdwenen bij 2.21 °K. Uit de metingen van de specifieke warmte volgt echter, dat het metaal dan nog niet volkomen supra-geleidend is geworden, en dat het overgangsproces van niet-supra-geleidend in supra-geleidend thallium voortduurt, totdat 2.27 °K bereikt is, waar het gehele metaal supra-geleidend is geworden. Wij veronderstellen, dat in dit temperatuurgebied nog steeds uitdovende persisterende stromen bestaan (misschien rond niet-supra-geleidende ringen), die echter geen uitwendig magnetisch veld ten gevolge hebben, of slechts een van een geringe sterkte.

Het proces is zo ingewikkeld, dat wij aan verdere thermodynamische discussies niet veel waarde hechten. Nieuwe metin-

gen onder meer ideale omstandigheden zullen waarschijnlijk meer licht hierover verschaffen.

§ 6. *De atoomwarmte van niet-suprageleidend thallium bij zeer lage temperaturen.*

Wij onderzochten ook de atoomwarmte van niet-suprageleidend thallium tussen 1.3 en 1.4 °K. De suprageleiding was opgeheven door velden van 150 en 360 gauss.

De resultaten zijn opgegeven in tabel XVII en grafisch voorgesteld in fig. 33.

De fig. stelt voor de waarden van Θ^1), behorende bij tabel XVII, in vergelijking met onze metingen zonder magnetisch veld (volle lijn). Wij hebben nog enige punten aangegeven uit de tabellen X en XI op blz. 78 en 80 voor temperaturen van 1.95 tot 3.3 °K.

TABEL XVII.
Atoomwarmte van niet-suprageleidend thallium
bij zeer lage temperaturen.

No.	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur °K	Temp. verand. °K	Warmte-cap. geheel cal/°K	Warmte-cap. kern cal/°K	Atoomwarmte thallium cal/°K	Θ °K	Galvanometer, weerstandsthermometer, meetstroom.
14 December 1932. Magnetisch veld 360 gauss.								
Ila	0.0004025	1.378	0.04175	0.00964	0.00046	0.002567	77.9	Zernike, phosphor-brons, 0.4 mA.
b	0.0004029	1.401	0.03986	0.01011	0.00047	0.002695	77.9	
c	0.0004027	1.425	0.03828	0.01052	0.00048	0.002807	78.2	
21 December 1932. Magnetisch veld 150 gauss.								
Ia	0.0004057	1.280	0.04800	0.00845	0.00043	0.002242	75.7	Zernike, phosphor-brons, 0.4 mA.
b	0.0004057	1.310	0.04569	0.00888	0.00044	0.002360	76.2	
c	0.0004057	1.330	0.04459	0.00910	0.00045	0.002418	76.7	

¹⁾ Θ heeft weer alleen de betekenis van const. $TC_v^{-1/3}$.

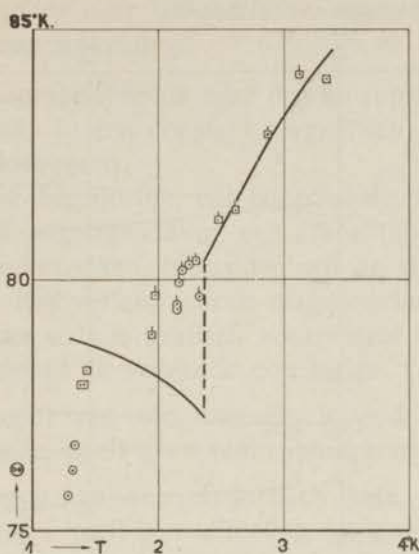


Fig. 33.

Waarden van θ voor niet-suprageleidend thallium bij zeer lage temperaturen.

- | | |
|---------------|---------------|
| ○ 150 gauss, | □ 360 gauss, |
| ○ 33.6 gauss, | □ 59.9 gauss. |

Het blijkt, dat bij die lage temperaturen $C_n > C_s$, in tegenstelling tot hetgeen gebeurt direct beneden T_0 , waar $C_n < C_s$.

Dit is in overeenstemming met het theorema van NERNST, volgens hetwelk bij 0°K de verandering van de entropie = 0 moet zijn bij het passeren van de drempelwaardekromme. Volgens (27a)

is dan $\int_0^{T_0} \Delta C / T dT = 0$ als $\Delta C = C_s - C_n$, zodat ΔC van teken moet veranderen (zie ook blz. 16).

Het is natuurlijk niet a priori zeker, dat het theorema van NERNST in dit geval gebruikt mag worden. Het zou wel mogelijk zijn, de relatie $\int_0^{T_0} \Delta C / T dT = 0$ te verifiëren, als wij over meer metingen bij nog lagere temperaturen de beschikking hadden.

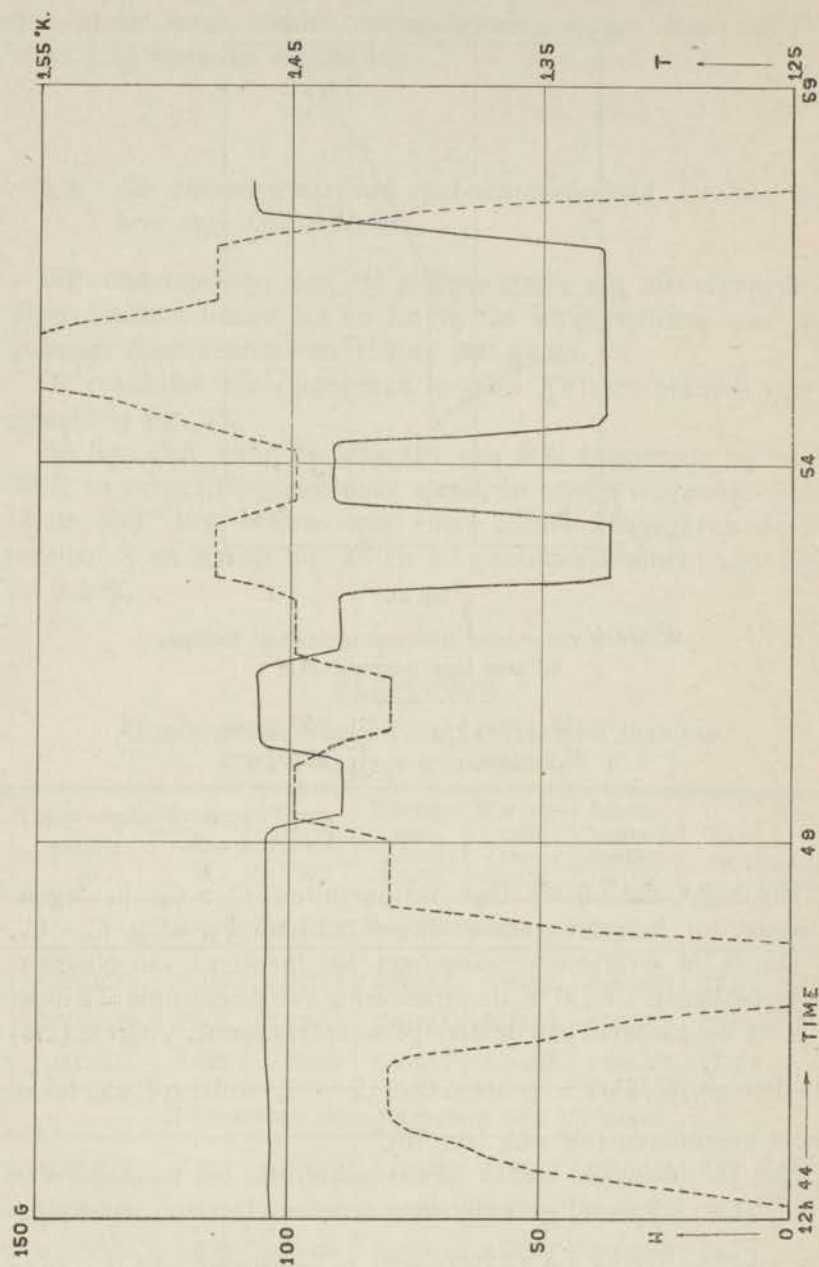


Fig. 34.

Adiabatische magnetisatie van een supra geleider.

- kromme, behorende bij het magnetisch veld,
- kromme, behorende bij de temperatuur.

§ 7. *De afkoeling door adiabatistische, magnetische verstoring van de suprageleiding.*

Om van de suprageleidende naar de niet-suprageleidende toestand over te gaan in een constant magnetisch veld, moeten wij latente warmte toevoeren.

Het is dus ook begrijpelijk, dat bij adiabatistische, magnetische verstoring van de suprageleiding, een afkoeling ontstaat¹⁾.

Om dit te onderzoeken, bepaalden wij de afkoeling in twee series metingen. Het verloop van de magnetische velden en temperaturen van een serie is grafisch voorgesteld in fig. 34.

Wij trekken hieruit de volgende conclusies:

- α : het aanbrengen van een magnetisch veld, kleiner dan de drempelwaarde, geeft geen temperatuursverandering²⁾;
- β : het aanbrengen van een magnetisch veld, groter dan de drempelwaarde, heeft een afkoeling tot gevolg;
- γ : het verwijderen van het magnetisch veld, dat de suprageleiding verstoort, geeft de oorspronkelijke temperatuur terug (alleen in eerste benadering, zie ζ);
- δ : een toename van het magnetisch veld, nadat de suprageleidende toestand van het metaal volkomen is verstoord, doet de temperatuur niet meer veranderen;
- ϵ : het inschakelen van een magnetisch veld, ongeveer gelijk aan de drempelwaarde, geeft een geringere afkoeling dan die, genoemd onder β ;
- ζ : na het sluiten van de cyclus, nl. het aanbrengen van een magnetisch veld, dat de drempelwaarde overschrijdt en de daaropvolgende verwijdering van het veld, is de temperatuur (2 of 3 duizendste graad) hoger dan voor we begonnen.

Naar wij menen, is dit laatste te wijten aan de JOULE-warmte, die ontstaat door de FOUCAULT-stromen die, opgewekt worden (bij de verandering van het magnetisch veld) in het niet-suprageleidende thallium.

Uit ζ blijkt eveneens afdoende, dat de overgang omkeerbaar is. De resultaten werden in tabel XVIII verzameld.

1) K. MENDELSSOHN en J. R. MOORE publiceerden analoge metingen betreffende tin. Nature 133, 413, 1934.

2) Dit resultaat is zeer belangrijk voor de afleiding van de formules (10) t/m (45).

TABEL XVIII.
Afkoeeling door adiabatische magnetisatie van een
suprageleider (thallium).

Temperatuur bij het begin °K	Magnetisch veld (in gauss) bij het		Afkoeeling in °K
	begin	einde	
8 December 1932.			
1.98	0	40	0.00
1.98	40	60	0.05
2.16	0	45	0.04
2.23	0	40	0.03
2.28	0	25	0.02
2.32	0	20	0.01
21 December 1932.			
1.46	0	80	0.00
1.46	80	99	0.03
1.43	99	115	0.11
1.32	115	150	0.00

Voor al het feit, dat (behalve een klein verschil, dat verklaard werd onder ζ) de temperatuur bij het einde van de proef, toen het veld verminderd was tot 75 gauss, reeds de oorspronkelijke waarde had aangenomen, versterkt de hypothese, dat bij het passeren, in een magnetisch veld, van de drempelwaardekromme van de suprageleidende naar de niet-suprageleidende toestand, het surplus van de energie, dat opgenomen is bij de overgang in tegengestelde richting, nu weer afgestaan wordt.

§ 8. *Samenvatting van enige in hoofdstuk IV vermelde resultaten.*

Voor een samenvatting van de in de §§ 1 t/m 7 vermelde resultaten is een entropiediagram zeer geschikt. Wij geven in

fig. 35 een entropiediagram van een suprageleider. Hierbij is aangenomen, dat wij de entropie van de suprageleidende en niet-suprageleidende toestanden volgens het theorema van NERNST naar 0°K . mogen extrapoleren naar dezelfde waarde van de entropie.

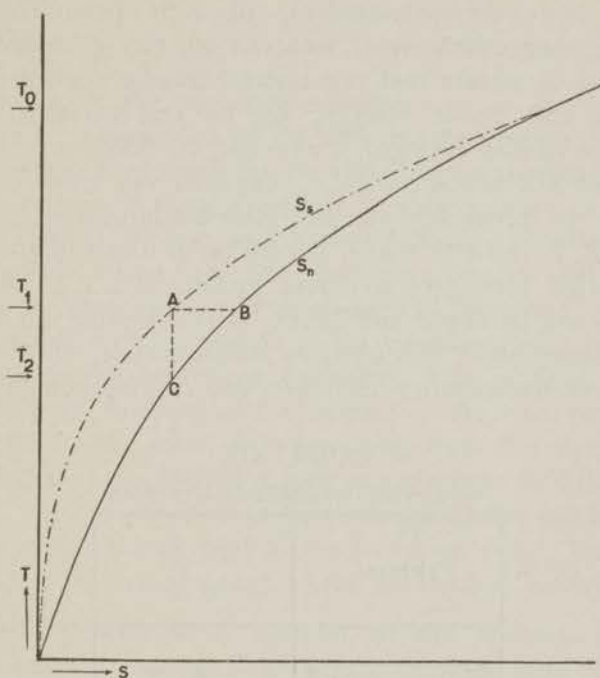


Fig. 35.

Entropiediagram van een suprageleider.

S_s = entropie in de suprageleidende toestand.

S_n = entropie in de niet-suprageleidende toestand.

Men ziet onmiddellijk in, dat bij T_1 de waarde r/T_1 aangegeven wordt door $AB = S_n - S_s$, terwijl ook duidelijk is, dat door het inschakelen van een magnetisch veld met een sterkte boven de drempelwaarde in T_1 (adiabatische magnetisatie), de temperatuur tot T_2 afneemt en dus de lijn AC volgt.

Ook is hier de omkering van het teken van ΔC zeer goed te zien, benevens het feit, dat bij T_0 geen latente warmte bestaat.

§ 9. Verdere vooruitzichten.

In verband met hetgeen in § 4 t/m § 7 is medegedeeld, blijkt

het, dat verdere metingen alleen dan zin hebben, als de storende factoren zijn weggenomen:

1. Het blok moet in een eenvoudiger vorm gebracht worden.
2. De weerstandsthermometer moet óf voldoende magnetisch afgeschermd worden (door een suprageleider met hoog sprongpunt en hoge drempelwaarden), óf zich bevinden in een inwendig magnetisch veld, waarvan wij met voldoende nauwkeurigheid de sterkte met een bismuthdraadje controleren.

Tevens valt op te merken, dat tin een metaal is, waarvan ΔC_0 en r relatief veel groter zijn dan bij thallium.

In tabel XIX hebben wij ΔC_0 gegeven van enige elementen, gerekend in procenten van de totale atoomwarmte bij T_0 . Dit deden wij, om aan te tonen, dat bij tin de omstandigheden voor nauwkeurige metingen wel zeer gunstig zijn. ΔC_0 werd voor lood en kwik berekend met behulp van de formule van RUTGERS. Uit de tabel blijkt, dat bij deze laatste metalen de omstandigheden voor nauwkeurige metingen van ΔC_0 niet zoo gunstig zijn.

TABEL XIX.

$\Delta C_0/C_0$ voor verschillende elementen.

element	$\Delta C_0/C_0$ in %
tin	40
thallium	12
lood	5
kwik	2

SUMMARY.

This thesis for the doctorate contains:

Chapter I: an abstract of the different theories on the specific heat of metals. It appears that in the non-supraconductive state the atomic heat of metals consists of a term more or less following DEBIJE's T^3 -law and a term following SOMMERFELD's T -law (specific heat of the free electrons). For the supraconductive state we discussed a thermodynamical formula on the jump in the atomic heat of metals at the transition from the supraconductive to the non-supraconductive state without magnetic field (RUTGERS' formula) and a formula on the latent heat, which is absorbed by the metal, when passing from the supraconductive to the non-supraconductive state in a magnetic field (KEESOM's formula). In § 4 we made a first attempt at the calculation of the jump in the atomic heat at the transition point, from considerations on the specific heat of the conduction electrons.

Chapter II gives a short account of the method, used for our measurements, which is a slightly modified form of NERNST and EUCKEN's.

In Chapter III we discussed the rapid descent of the Θ -value curve of zinc and silver below 5°K. We tested several methods to prove this descent to be a property of the metal itself. As a possible explanation we discussed the supplementary heat capacity, caused by the presence of free electrons, which follow the FERMI-DIRAC-statistics. These free electrons have a heat capacity (SOMMERFELD's T -law), which accounts for the discrepancies up to 4°K. It is possible, that towards higher temperatures the supplementary heat capacity decreases again to zero (STUECKELBERG and MORSE's theory).

Chapter IV deals with calorimetric experiments on the supraconductors tin and thallium. The experimental facts we discovered are given here:

a. The specific heats of tin and thallium suffer jumps of resp. 40 and 12 % at the transition point of the supraconductive to the non-supraconductive state. These jumps agree with the thermodynamical formula of RUTGERS and with formula (45) on page 21.

b. Below the normal transition points of tin and thallium a T^3 -law is better fulfilled than in the non-supraconductive state.

c. Further we measured a definite latent heat of a block of thallium when passing, in a magnetic field, from the supraconductive to the non-supraconductive state. This latent heat agrees (with some trifling restrictions depending on the shape of the superconductor) with KEESOM's formula.

d. When measuring without magnetic field, the specific heats suffer a jump, but both in the case of tin and thallium no latent heats were found.

e. We could prove that the transition is a reversible process.

f. Applying a magnetic field stronger than the thresholdvalue at the temperature considered, we were able to obtain a cooling effect, in concordance with MENDELSSOHN and MOORE's experiment.

g. The difference of the specific heats in the supraconductive and in the non-supraconductive state of thallium changes its sign at lower temperatures.

h. The calorimetric experiments without magnetic field, but with persistent currents flowing in the thallium block, show a transition of supraconductive material into non-supraconductive, but at some temperatures the reversed phenomenon occurs.

i. Neither the thermal energy, nor the atomic heats in the supraconductive and non-supraconductive state, depend on the magnetic field applied, provided the curve of the thresholdvalues is not passed.

Fig. 36 represents the values of Θ of the atomic heats of lead, bismuth (measured by KEESOM and VAN DEN ENDE), zinc, tin (measured by KEESOM, VAN DEN ENDE and KOK), silver and thallium (measured by KEESOM and KOK).

For the behaviour of a superconductor we refer to fig. 35 (p. 97), which represents the entropy diagram, S_s being the entropy of the supraconductive, S_n that of the non-supraconductive material. With the assistance of this diagram we are

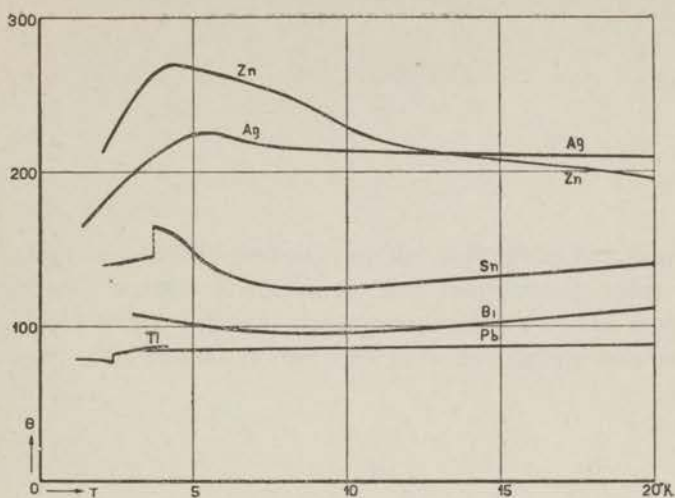
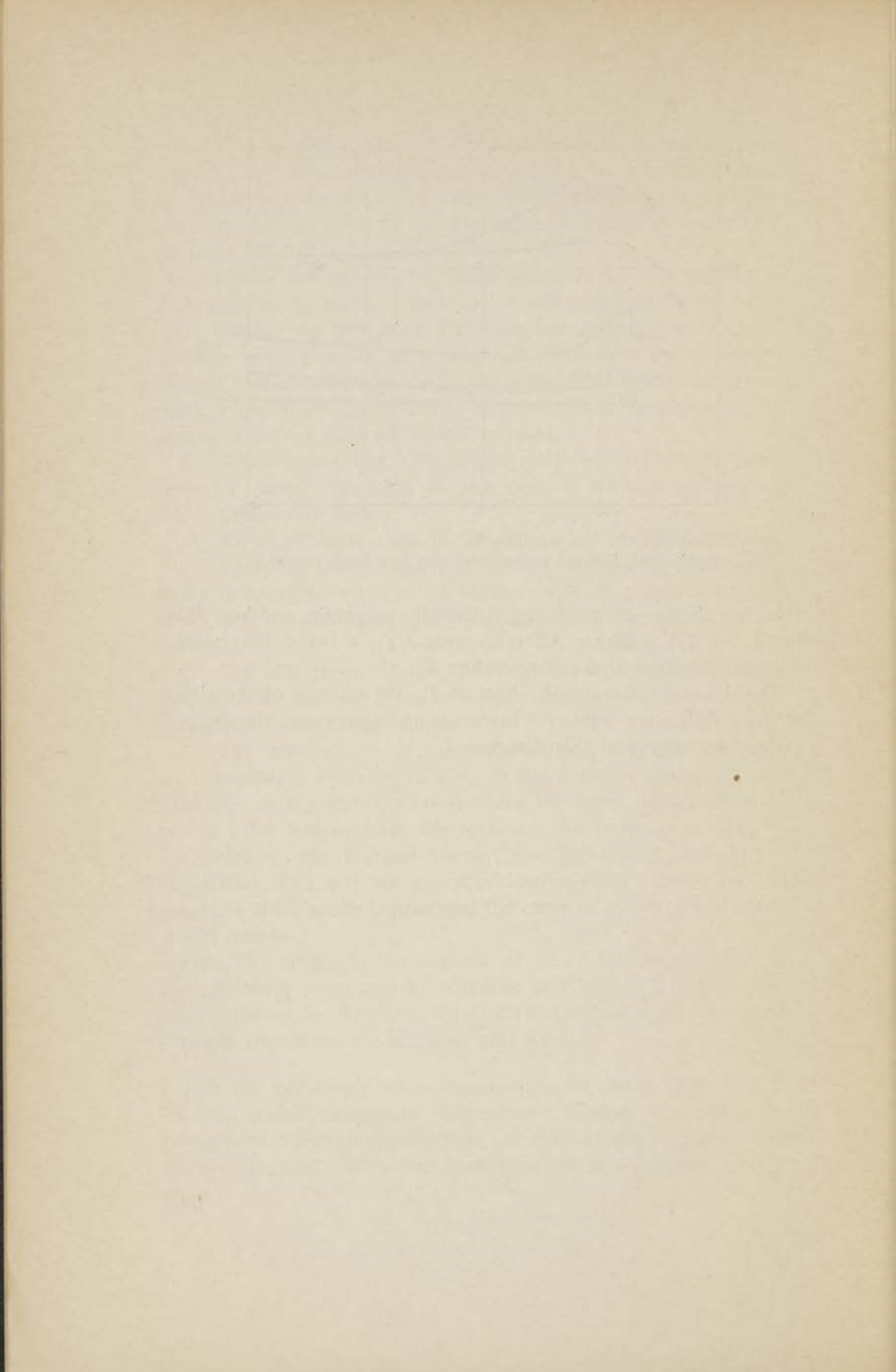


Fig. 36.

θ -values of different elements at very low temperatures.

able to derive at once the adiabatic magnetic cooling AC (or $T_1 - T_2$), whereas AB represents r/T_1 , r being the latent heat of transition at the temperature T_1 .

The jump in the specific heat at T_0 , the change of the sign of this difference towards lower temperatures can simply be derived by means of this diagram.



Stellingen.

I.

Het is voor de kennis van de suprageleiding van belang, de latente warmte te meten (in een magnetisch veld) van een blok, bestaande uit een niet-suprageleider met een hoge waarde van Θ , dat bedekt is met een zeer dun laagje van een suprageleider.

II.

Tegen de door EZEKIEL in de theorie van de meervoudige correlatie toegepast regressie-vergelijkingen bestaan van wiskundig standpunt bezwaren.

M. EZEKIEL. *Methods of correlation analysis*, 314, 1930.

III.

De filter van kobaltsulfaat, die door LOMHOLT aanbevolen wordt voor de lupus-bestrijding door middel van bestraling met ultra-violet licht, kan beter worden gemist.

S. LOMHOLT. *Strahlentherapie* 49, 1, 1934.

IV.

Men kan thermodynamisch afleiden, dat bij het normale sprongpunt van suprageleiders een sprong in de uitzettingscoëfficiënt bestaat. In verband hiermede verdient het aanbeveling, te onderzoeken, of een volumeverandering plaats grijpt bij opheffing van de suprageleiding door een magnetisch veld.

V.

Het is onjuist, te menen, dat de zgn. kleurenkaarten het spectroscopisch onderzoek geheel vervangen kunnen.

H. AHRENS en J. EGOERT. *Zs. f. wissenschaftliche Photographie* 29, 239, 1930.

Journal

The first part of the journal is devoted to a description of the country and its inhabitants. The author describes the various tribes and their customs, as well as the natural resources of the region. He also mentions the different languages spoken by the people and the various forms of government.

The second part of the journal is a collection of letters and reports from the various expeditions. These documents provide a detailed account of the journeys, the challenges faced, and the discoveries made. The author also includes a list of the names of the people encountered and the places visited.

The third part of the journal is a collection of maps and diagrams. These illustrations show the routes of the expeditions, the locations of the various tribes, and the geographical features of the region. The maps are drawn to scale and include a compass rose to indicate orientation.

The fourth part of the journal is a collection of notes and observations. These entries provide a more personal account of the author's experiences and thoughts. He discusses the climate, the flora and fauna, and the social customs of the people. He also includes a list of the names of the various plants and animals observed.

The fifth part of the journal is a collection of appendices. These sections contain additional information, such as a list of the names of the various tribes and their languages, a list of the names of the various places visited, and a list of the names of the various people encountered. The author also includes a list of the names of the various plants and animals observed.

VI.

De veronderstelling van ROBERTS, dat de accomodatie-coëfficiënt van heliumgas naar 0 zou afnemen bij het naderen tot het absolute nulpunt, is onwaarschijnlijk.

J. K. ROBERTS. *Trans. Faraday Soc.* **28**, 395, 1932.

VII.

Het plaatsen van zelf-registrerende peilschalen in havens dient te geschieden in een knoop van de eigentrillingen van het bassin.

VIII.

Het is wenselijk, metingen betreffende de specifieke warmten, bij afnemende temperatuur, bij suprageleiders in een magnetisch veld uit te voeren.

IX.

De door L. T. RICHARDSON op de psychologie toegepaste differentiaal-vergelijkingen zijn niet voldoende gefundeerd.

L. T. RICHARDSON. *Nature* 135, 830, 1935.

X.

In de natuurkundige leerboeken dient erop gewezen te worden, dat het horen van zwevingen niet berust op drukveranderingen op het trommelvlies met een periode, gelijk aan die van de zwevingen.

XI.

De bewering van DORFMAN, dat boven het sprongpunt van lood reeds een deel van het metaal suprageleidend is, is onjuist.

J. DORFMAN. *Phys. Zs. d. Sowjetunion* **3**, 366, 1933.

1871
1872
1873

1874
1875

1876
1877

1878
1879

1880
1881

1882
1883

