

DE THERMO-ELECTRISCHE EIGEN-  
SCHAPPEN VAN ENKELE METALEN  
BIJ ZEER LAGE TEMPERATUREN



C. J. MATTHIJS

BIBLIOTHEEK  
CORLAËUS LABORATORIA

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

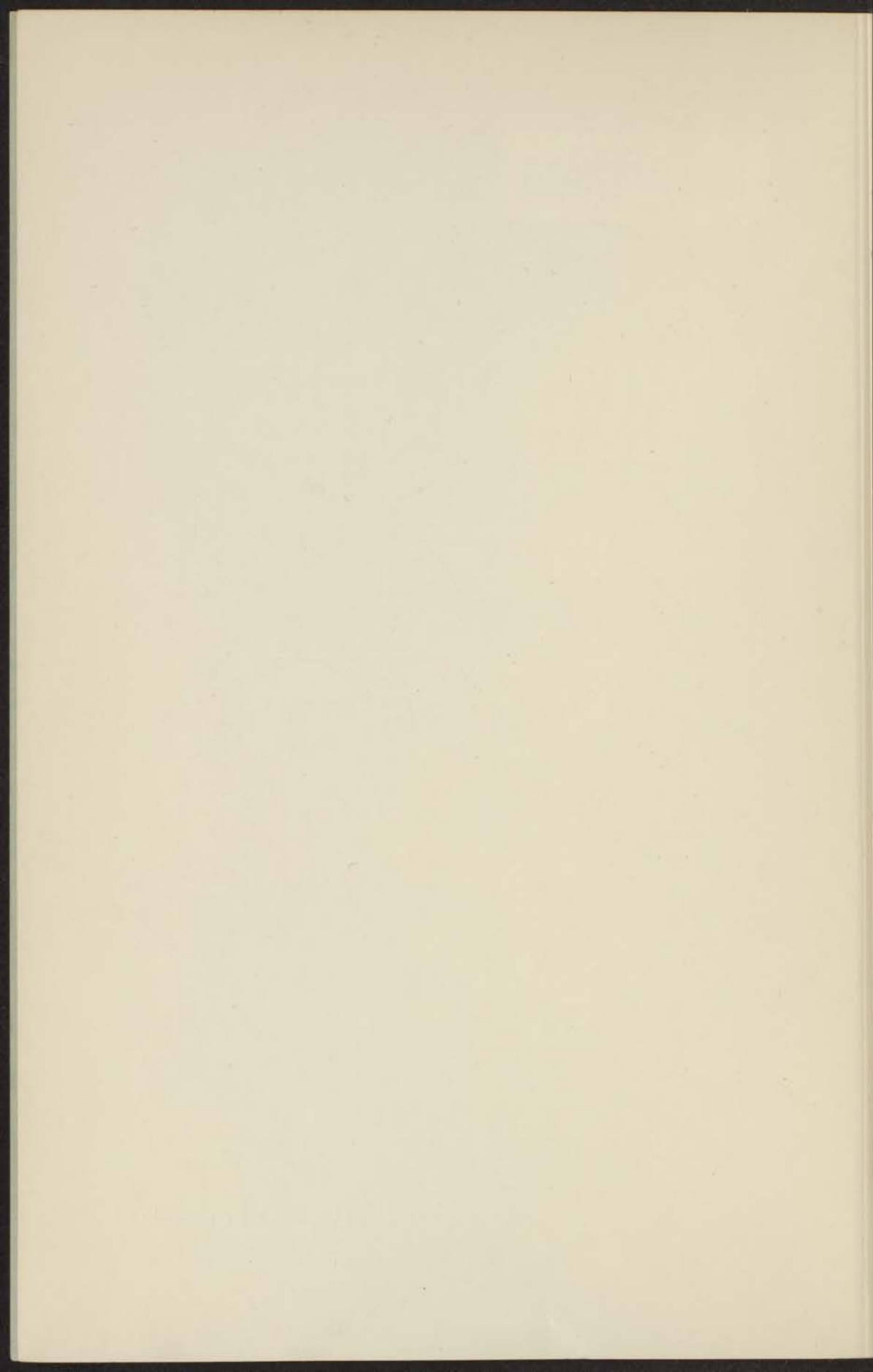
Universiteit Leiden



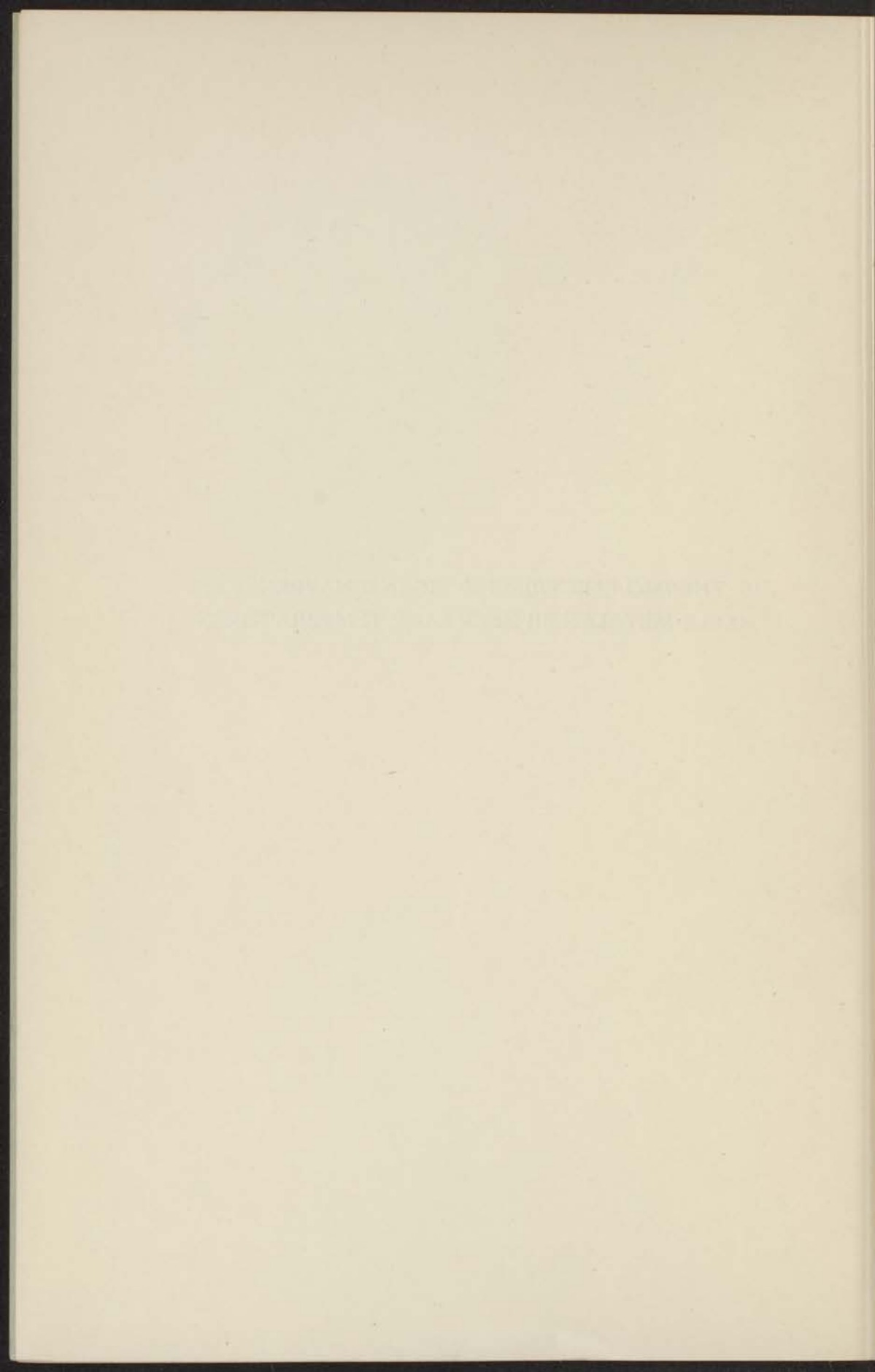
1 481 225 4



kast dissertaties



DE THERMO-ELECTRISCHE EIGENSCHAPPEN VAN  
ENKELE METALEN BIJ ZEER LAGE TEMPERATUREN



DE THERMO-ELECTRISCHE EIGEN-  
SCHAPPEN 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 P. C. FLU, HOOGLEERAAR IN DE FACUL-  
TEIT DER GENEESKUNDE, VOOR DE FACUL-  
TEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE  
VERDEDIGEN OP DINSDAG 28 MAART 1939,  
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

CHRISTIAAN JAN MATTHIJS

GEBOREN TE ROTTERDAM

AMSTERDAM — 1939

N.V. NOORD-HOLLANDSCHE UITGEVERS MAATSCHAPPIJ

ON THERMO-ELECTRIC EFFECTS  
IN METALS AND ALLOYS  
BY  
S. J. VAN DER LINDEN

THE UNIVERSITY OF LEIDEN  
LIBRARY  
LEIDEN  
1911



UNIVERSITY OF LEIDEN LIBRARY





*Aan de nagedachtenis  
van mijn Vader  
Aan mijn Moeder  
Aan mijn Vrouw*



Faint, illegible text or markings at the bottom of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

## STELLINGEN

### I.

De bewering van WELKER dat, in het door hem beschouwde model, de supergeleidende electronen aanleiding geven tot een specifieke warmte in overeenstemming met de metingen van KEESOM, KOK en VAN LAER, is voorbarig.

H. WELKER. Über ein elektronentheoretisches Modell des Supraleiters. Sitz. ber. d. Bayerischen Akad. d. Wiss. Juni 1938.

### II.

De door COLBERG beschreven schakeling voor het meten van zeer kleine electromotorische krachten, welke berust op het hoorbaar maken van een zeer kleine stroomverandering met behulp van een radioversterker, kan met succes worden toegepast bij zeer lage temperaturen, maar biedt geen voordelen boven de versterking van de uitslag van een galvanometer m.b.v. een transformator.

R. COLBERG. Verwendung und Konstruktion von Drosselspulen zur Messung sehr kleiner Gleichspannungen mit Verstärkern. Z. Ph. 93, 507, 1935.

### III.

Bij een drieassige ellipsoïde bedraagt de som der demagnetisatie-coëfficiënten in de drie asrichtingen  $4\pi$ .

Dit betekent, dat de gemiddelde waarde van het demagnetiserend veld bij verschillende oriëntaties der ellipsoïde in eerste benadering gelijk is aan dat van een bol.

### IV.

Het bewijs, dat iedere isogonaalcirkel van  $C_1$  en  $C_2$  de macht-cirkel  $K_{1,2}$  orthogonaal snijdt, voorkomende in „Leerboek der vlakke meetkunde“ door Dr. P. MOLENBROEK, 6de druk, pag. 252, is onvolledig en onjuist.

# STRELLNER

I.

The present work is a study of the life of the late  
Dr. Strellner, a prominent figure in the history of  
the University of California, and his contributions to  
the field of education.

Dr. Strellner was born in 1865 in  
Strellner, California, and spent his early years  
in the state of California.

II.

Dr. Strellner's early life was spent in the state of  
California, where he received his education at  
the University of California. He was a member of  
the Phi Kappa Phi Honor Society and the Phi  
Kappa Phi Honor Society.

Dr. Strellner was a member of the  
Phi Kappa Phi Honor Society and the Phi  
Kappa Phi Honor Society.

III.

Dr. Strellner's early life was spent in the state of  
California, where he received his education at  
the University of California. He was a member of  
the Phi Kappa Phi Honor Society and the Phi  
Kappa Phi Honor Society.

IV.

Dr. Strellner's early life was spent in the state of  
California, where he received his education at  
the University of California. He was a member of  
the Phi Kappa Phi Honor Society and the Phi  
Kappa Phi Honor Society.

## V.

In de literatuur wordt geen aandacht geschonken aan het feit, dat de loop der magnetische krachtlijnen rondom een supergeleider reeds door MAXWELL is beschreven.

J. C. MAXWELL. A treatise on electricity and magnetism, II, pag. 266, 1881.

## VI.

Het is gewenst, dat nauwkeurige metingen worden uitgevoerd ter beantwoording van de vraag of supergeleiders, bij temperaturen weinig boven het normale sprongpunt gelegen een opvallend diamagnetisme vertonen.

## VII.

De definitie van het teken van de PELTIER-coëfficiënt, beschreven op pag. 5 van dit proefschrift, verdient de voorkeur boven de door RUTGERS gegevene.

A. J. RUTGERS. Diss. Leiden 1930.

## VIII.

Met het oog op de groeiende belangstelling van de jeugd in vliegtuigmodellen, verdient het aanbeveling om het vliegtuig bij het middelbaar onderwijs te behandelen bij de toepassingen van de mechanica op voorbeelden uit het dagelijks leven.

## IX.

Voor het snel berekenen van de vierkanten der getallen van 1 tot en met 1000, behoeft men slechts de vierkanten van 1 tot en met 25 uit het hoofd te kennen.

1870

1871

1872

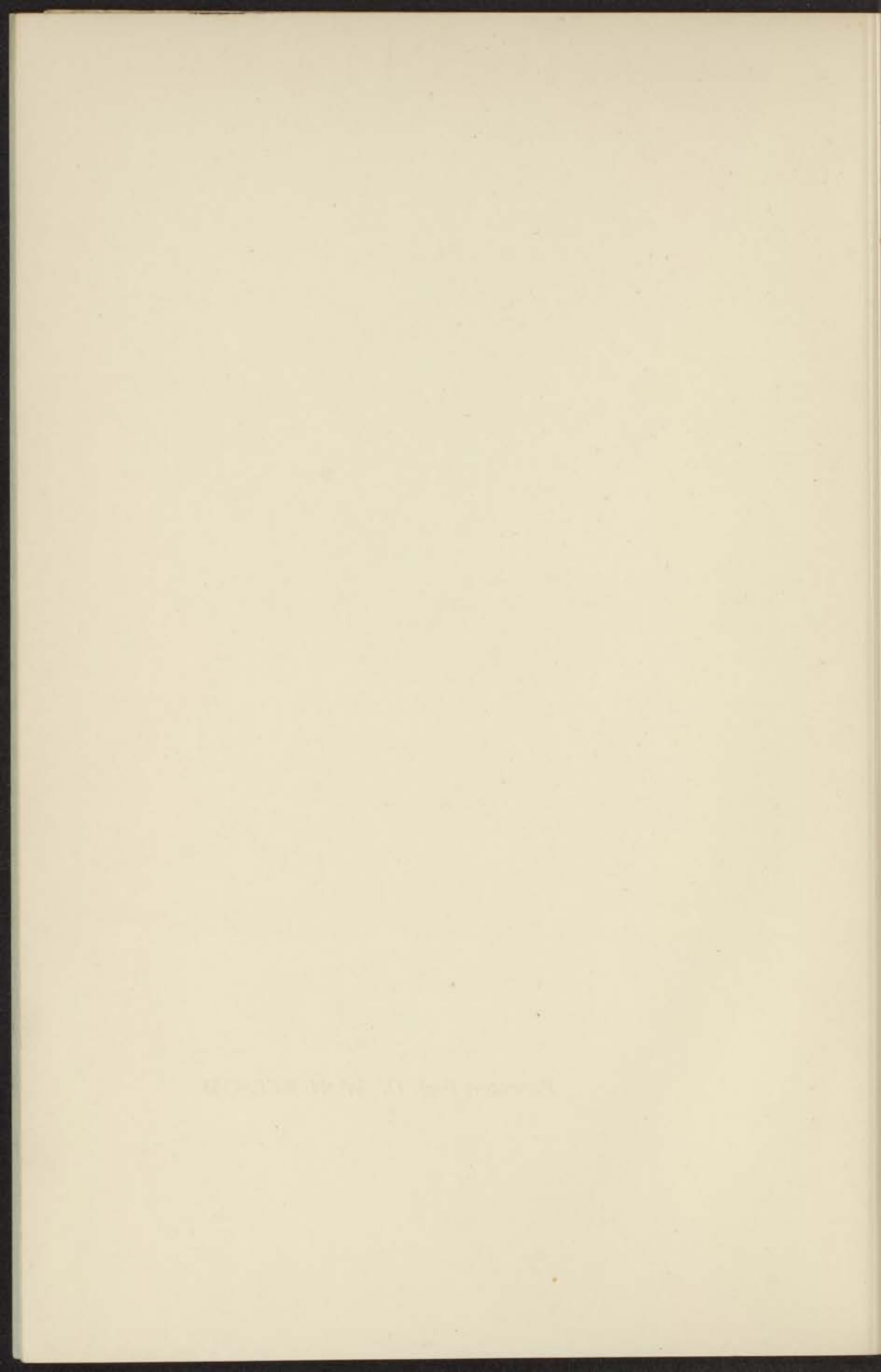
1873

1874

1875

1876

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





# INHOUD.

---

|   |      |
|---|------|
|   | BLZ. |
| INLEIDING . . . . .   | 1    |
| HOOFDSTUK I. Algemeen overzicht.  |      |
| § 1. Beschrijving der thermo-electrische verschijnselen . . . . .                                       | 4    |
| § 2. Thermo-dynamische theorieën der thermo-electrische verschijnselen . . . . .                        | 5    |
| § 3. Kinetische theorieën der thermo-electrische verschijnselen . . . . .                               | 12   |
| § 4. Vergelijking met experimentele resultaten . . . . .  | 15   |
| HOOFDSTUK II. Experimentele methoden.   |      |
| § 1. Apparatuur voor het meten van thermo-electromotorische krachten . . . . .                          | 18   |
| § 2. Wijze van meten van zeer kleine thermo-electromotorische krachten . . . . .                        | 22   |
| § 3. Meetmethode en apparatuur voor het meten van Peltierwarmten . . . . .                              | 24   |
| HOOFDSTUK III. De thermo-electrische eigenschappen van enige goudlegeringen bij zeer lage temperaturen. |      |
| § 1. Inleiding . . . . .  | 27   |
| § 2. <i>Au</i> met kleine hoeveelheden <i>Fe</i> . . . . .  | 30   |
| § 3. <i>Au</i> met kleine hoeveelheden <i>Co</i> . . . . .  | 32   |
| § 4. <i>Au</i> met kleine hoeveelheden <i>Ni</i> . . . . .  | 34   |
| § 5. <i>Au</i> met kleine hoeveelheden <i>Mn</i> , <i>Cr</i> en <i>Ti</i> . . . . .                     | 36   |
| § 6. Conclusies . . . . .   | 38   |
| HOOFDSTUK IV. De thermo-electrische eigenschappen van supergeleiders.                                   |      |
| A. Overzicht . . . . .  | 40   |
| § 1. Inleiding . . . . .  | 40   |
| § 2. Beschrijving van de voornaamste kenmerken van de supergeleidende toestand . . . . .                | 41   |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| B.    | Thermo-electromotorische krachten van een supergeleider tegen een ander metaal en hun afhankelijkheid van een magnetisch veld . . . . .                   | 47 |
| § 3.  | Thermo-electromotorische krachten van lood tegen zilvernormaal . . . . .  | 47 |
| § 4.  | Thermo-electromotorische krachten van lood tegen tin . . . . .  | 49 |
| § 5.  | Thermo-electromotorische krachten van indium tegen lood . . . . .   | 52 |
| § 6.  | Conclusies . . . . .  | 55 |
| § 7.  | Discussie . . . . .   | 56 |
| C.    | Thermo-electromotorische krachten van een supergeleider tegen hetzelfde metaal in de niet-supergeleidende toestand . . . . .                              | 59 |
| § 8.  | Inleiding . . . . .   | 59 |
| § 9.  | Resultaten . . . . .  | 60 |
| § 10. | Vergelijking van de gemeten thermo-electromotorische krachten in een keten bestaande uit één metaal, met indirecte gegevens van vorige metingen . . . . . | 62 |
| § 11. | Discussie in verband met de hypothese van KOK . . . . .   | 63 |
| D.    | Meting van de Peltierwarmte, welke optreedt tussen een supergeleider en een ander metaal . . . . .  | 71 |
| § 12. | Metingen betreffende de Peltierwarmte optredende tussen lood en tin in een magnetisch veld . . . . .  | 71 |

## INLEIDING.

De onderzoekingen, betreffende de thermo-electrische eigenschappen van metalen en legeringen bij zeer lage temperaturen, welke in het KAMERLINGH-ONNES-Laboratorium te Leiden werden uitgevoerd door BORELIUS en zijn medewerkers (1; 2; 3; 4; 5) \*) hadden een drieledig doel:

- 1o. De geldigheid te toetsen van het warmtetheorema van NERNST, door na te gaan of voor  $T \rightarrow 0$  de thermo-electrische kracht per graad temperatuurverschil  $e$  en haar afgeleide naar de temperatuur  $\frac{de}{dT}$  tot 0 naderen, zoals door dit theorema wordt geëist.
- 2o. De invloed van kleine veranderingen in de samenstelling op de thermo-electrische eigenschappen van legeringen te bestuderen.
- 3o. Te onderzoeken of mogelijkerwijze enige der onderzochte thermoparen toepassing kunnen vinden in de thermometrie als secundaire thermometers.

Bij de laatste experimenten door BORELIUS te Leiden verricht, werden voornamelijk onderzocht de thermo-electrische eigenschappen van legeringen van *Cu* en *Au* met kleine hoeveelheden van de ferromagnetische metalen *Fe*, *Co* en *Ni*. De thermo-electromotorische krachten van al deze legeringen werden steeds gemeten tegen een legering van *Ag* met 0.37 atoomprocent *Au*. De reden waarom een dergelijk metaal als „normaal” gekozen werd, zal in Hoofdstuk II uiteengezet worden.

Voor de verificatie van het warmtetheorema van NERNST bleek het wenselijk te zijn, de metingen welke uitgevoerd waren in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof, uit te breiden tot dat van vloeibaar helium. Door omstandigheden hebben genoemde onder-

\*) Zie literatuurlijst, pag. 73.

zoekers de metingen met de *Au*-legeringen niet kunnen uitvoeren bij temperaturen bereikbaar met behulp van vloeibaar helium. De voltooiing van dit programma vormt het eerste doel van dit proefschrift.

Het tweede en voornaamste doel van dit proefschrift betreft het onderzoek van de thermo-electrische eigenschappen van supergeleiders, een programma waarmee door BORELIUS en zijn medewerkers reeds een begin gemaakt was (6). Bovengenoemde onderzoekers hadden de thermo-electromotorische krachten van lood en tin gemeten in het temperatuurgebied van vloeibaar helium tegen de reeds vermelde zilverlegering als normaal. De laagste temperatuur waarbij deze metingen waren uitgevoerd, bedroeg voor lood  $1.7^\circ \text{K}$ . Er waren evenwel te weinig meetpunten in de buurt van het normale sprongpunt der supergeleiding ( $7.26^\circ \text{K}$ ) om een conclusie te trekken aangaande het gedrag van de thermo-electrische kracht per graad bij die temperatuur. Voor tin bedroeg de laagste temp. waarbij de metingen waren verricht  $4.8^\circ \text{K}$ , zodat hier alle gegevens beneden het normale sprongpunt der supergeleiding ( $2.75^\circ \text{K}$ ) ontbraken.

Voor zover uit de resultaten kon worden afgeleid, vertoont de thermo-electrische kracht per graad temperatuurverschil  $e$  bij het passeren van het normale sprongpunt geen meetbare discontinue verandering. De afgeleide van deze grootte  $\frac{de}{dT}$  ondergaat echter bij deze temperatuur een merkbare verandering. Ter beantwoording van de vraag of deze verandering al of niet discontinu is, leek ons een herhaling der metingen zo mogelijk met grotere nauwkeurigheid zeer gewenst.

In verband met de verplaatsing van het sprongpunt naar een lagere temperatuur wanneer het metaal in een magnetisch veld gebracht wordt, waarbij verwacht moest worden dat ook de thermo-electrische eigenschappen van de supergeleider veranderingen zullen ondergaan, werden de metingen ook uitgevoerd in een magneetveld.

Indien de thermo-electromotorische krachten, optredende in een thermopaar bestaande uit 2 metalen *A* en *B*, veranderingen ondergaan in een magnetisch veld *H*, zulks tengevolge van een verandering der thermo-electrische eigenschappen van het metaal *A*, zal er een thermo-electromotorische kracht moeten optreden in een

thermopaar bestaande uit het metaal  $A$  in een magneetveld  $= 0$  en het zelfde metaal  $A$  dat zich bevindt in een magneetveld  $H$ . Tenslotte hebben wij deze thermo-electromotorische krachten door directe metingen bepaald, waardoor wij in staat zijn vroeger bereikte resultaten te controleren.

Voor lood werden deze resultaten tevens bevestigd door directe metingen van de Peltierwarmte van lood tegen tin.

## HOOFDSTUK I.

### Algemeen overzicht.

#### § 1. Beschrijving der thermo-electrische verschijnselen.

Tot de thermo-electrische verschijnselen zou men, enkel op de naam afgaande, alle verschijnselen moeten rekenen waarbij een transport van electriciteit gepaard gaat met een warmte-ontwikkeling of -absorptie. De ontwikkeling van Joule-warmte door een elektrische stroom in een metaaldraad en de electronenemissie van een gloeiend metaal zouden dan ook onder bovengenoemde rubriek van verschijnselen moeten vallen.

Het is evenwel gebruikelijk tot de thermo-electriciteit slechts de volgende verschijnselen te rekenen.

a. Het optreden van een thermo-stroom. In een gesloten keten, welke uit 2 verschillende geleiders *A* en *B* bestaat (zie fig. 1), loopt

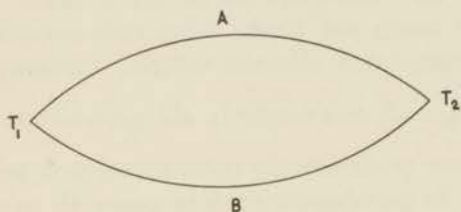


Fig. 1.

namelijk een elektrische stroom als beide contactplaatsen op verschillende temperaturen  $T_1$  en  $T_2$  zijn ( $T_1 < T_2$ ). Deze stroom vindt zijn oorzaak in een thermo - electromotorische kracht  $E_{A,B}$  welke slechts afhankelijk is van de aard

der geleiders en de temperaturen der contactplaatsen.  $E_{A,B}$  is voor een klein temperatuurverschil  $T_2 - T_1$  in eerste benadering recht-evenredig met dit verschil. We rekenen deze electromotorische kracht positief als de thermo-stroom aan de koudste contactplaats van *A* naar *B* gaat.

Is  $\Delta E$  de electromotorische kracht welke ontstaat bij een temperatuurverschil  $\Delta T$ , dan definiëren we de grootheid

$$e = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{dE}{dT}$$

als de thermo-electrische kracht per graad temperatuurverschil.

b. Het Peltier-effect. Stuurt men een elektrische stroom door een keten welke uit 2 verschillende geleiders  $A$  en  $B$  bestaat, dan zal aan de contactplaats een hoeveelheid warmte ontwikkeld of geabsorbeerd worden, al naar de richting van de stroom. Deze warmte is rechtevenredig met de stroomsterkte  $i$ , kan dus voorgesteld worden door  $\Pi_{A,B} \cdot i$ , waarin  $\Pi_{A,B}$  de Peltier-coëfficiënt genaamd, alleen afhangt van de aard der beide geleiders. We rekenen  $\Pi_{A,B}$  positief wanneer de stroom, gaande van  $B$  naar  $A$ , warmte absorbeert.

c. Het Thomson-effect. In een homogene lineaire geleider  $A$ , waarvan de uiteinden zich op verschillende temperaturen  $T_2$  en  $T_1$  bevinden, wordt bij doorgang van een elektrische stroom in ieder volume-element een zekere hoeveelheid warmte ontwikkeld of geabsorbeerd, al naar de richting van de stroom. Deze warmte is rechtevenredig met de stroomsterkte  $i$  en bij een klein temperatuurverschil  $T_2 - T_1$  in eerste benadering rechtevenredig met dit verschil. Is  $\Delta W$  de warmte welke ontwikkeld of geabsorbeerd wordt bij eenheid van stroomsterkte en bij een temperatuurverschil  $\Delta T$ , dan definiëren we de grootheid  $\sigma_A = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta W}{\Delta T}$  als de Thomson-coëfficiënt van het materiaal  $A$ . We rekenen  $\sigma_A$  positief als de stroom, gaande van lagere naar hogere temperatuur, warmte absorbeert. THOMSON gaf aan de grootheid  $\sigma$  de naam van soortelijke warmte der electriciteit, een benaming welke, gelet op de definitie van  $\sigma$ , wel voor de hand ligt. Bij de definitie van de ons bekende soortelijke warmten hebben we evenwel te maken met evenwichtstoestanden, hetgeen niet het geval is bij een elektrische stroom. De benaming soortelijke warmte van de elektrische stroom zou hier beter op zijn plaats zijn.

De soortelijke warmte der electriciteit mag op zijn beurt niet vereenzelvigd worden met het aandeel in de s.w. van een geleider dat aan het „gas” van vrije electronen moet worden toegeschreven.

## § 2. *Thermodynamische theorieën der thermo-electrische verschijnselen.*

Een thermodynamische beschouwing welke het verband tussen de thermo-electrische verschijnselen onderling moet vastleggen, is het eerst gegeven in 1854 door W. THOMSON (7). Hij ging hierbij uit van een systeem weergegeven door fig. 1, waarbij de beide

contactplaatsen door middel van warmtereservoirs op de temperaturen  $T$  en  $T + dT$  gehouden worden. Door in de keten een extra-electromotorische kracht te laten werken tegengesteld aan en in absolute grootte zeer weinig van de thermo-electromotorische kracht  $E$  verschillend, kan men de thermo-stroom zo klein maken als men wil. Om hierbij het invoegen van andere geleiders in de keten te vermijden zou men zich kunnen voorstellen, dat men bedoelde *E.M.K.* door inductie laat ontstaan.

Deze theorie is gebaseerd op de aanname, dat alle warmteontwikkelingen welke in het door hem beschouwde proces optreden, streng reversibel verlopen, een veronderstelling welke voor zover het de Peltierwarmte en de Thomsonwarmte betreft volkomen gerechtvaardigd is. Anders is het gesteld met de door de stroom in de geleiders  $A$  en  $B$  ontwikkelde Joule-warmte en de warmtegeleiding langs  $A$  en  $B$ . De Joule-warmte kunnen we ten opzichte van de Peltier- en de Thomsonwarmte verwaarlozen door slechts zeer kleine stromen te beschouwen; eerstgenoemde warmte is n.l. recht-evenredig met  $i^2$ , beide laatstgenoemden zijn recht-evenredig met  $i$ . Willen we tevens de warmtegeleiding zo klein maken, dat we deze t.o.v. de Peltierwarmte en de Thomsonwarmte kunnen verwaarlozen, dan zal de vergroting van de warmteweerstand een vergroting van de elektrische weerstand met zich medebrengen en deze heeft bij constante stroom een vergroting van de Joule-warmte tengevolge. We kunnen dus niet beide irreversibele processen tegelijk klein maken t.o.v. de reversibele. THOMSON heeft evenwel voor het afleiden van zijn betrekkingen de warmtegeleiding buiten beschouwing moeten laten, aangezien anders de toepassing der 2de hoofdwet tot een ongelijkheid gevoerd had.

Laten we een tegenpotentialaal werken, die iets groter is dan de thermo-electromotorische kracht  $E$ , dan is op het systeem per seconde een arbeid verricht  $= E \cdot i$ , welke, indien  $dT$  infinitesimaal klein is, kan worden voorgesteld door  $e \cdot i \cdot dT$ , waarin  $e$  de thermo-electrische kracht per graad voorstelt. Bij de koudste contactplaats zal een hoeveelheid warmte  $\Pi_T \cdot i$  geabsorbeerd worden, bij de warmste contactplaats een hoeveelheid  $-\Pi_{T+dT} \cdot i$ . In de geleider  $A$  wordt geabsorbeerd een Thomsonwarmte  $+\sigma_A \cdot i \cdot dT$ , in  $B$  een hoeveelheid warmte  $-\sigma_B \cdot i \cdot dT$ .



Toepassing der 1ste hoofdwet levert

$$e \cdot i \cdot dT + \Pi_T \cdot i - \Pi_{T+dT} \cdot i + \sigma_A \cdot i \cdot dT - \sigma_B \cdot i \cdot dT = 0$$

of

$$e dT = -\Pi_T + \Pi_{T+dT} - (\sigma_A - \sigma_B) dT.$$

Hieruit volgt

$$e = \frac{d\Pi}{dT} - (\sigma_A - \sigma_B).$$

Toepassing der 2de hoofdwet levert

$$+ \frac{\Pi_T \cdot i}{T} - \frac{\Pi_{T+dT} \cdot i}{T+dT} + \frac{\sigma_A \cdot i \cdot dT}{T} - \frac{\sigma_B \cdot i \cdot dT}{T} = 0$$

of

$$-\frac{\Pi_T}{T} + \frac{\Pi_{T+dT}}{T+dT} = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} dT.$$

Hieruit volgt

$$\frac{d\left(\frac{\Pi}{T}\right)}{dT} = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} \quad \text{of} \quad \sigma_A - \sigma_B = \frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T}.$$

Door combinatie van beide hoofdwetten vindt men de beide betrekkingen:

$$e = \frac{\Pi}{T} \quad \text{en} \quad \frac{de}{dT} = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T},$$

welke bekend staan als de vergelijkingen van THOMSON.

Een afleiding te geven van de beide vergelijkingen zonder hierbij de irreversibele warmtegeleiding te verwaarlozen, gelijk THOMSON had gedaan, is het probleem geweest dat vele theoretici zich gesteld hebben. Geen van hen is er echter in geslaagd een volkomen exacte oplossing te geven. De grondgedachte hierbij was een systeem te bedenken zodanig, dat de 2de hoofdwet der thermodynamica slechts werd toegepast op processen, waarbij lichamen van gelijke temperatuur met elkaar in contact zijn. Vaak werden de theorieën gebaseerd op vereenvoudigende veronderstellingen welke later bleken niet

houdbaar te zijn. Werden deze veronderstellingen niet gemaakt, dan voerden de beschouwingen slechts tot een gedeeltelijk resultaat en moest men om tot een volledige theorie der thermo-electrische verschijnselen te geraken, weer zijn toevlucht nemen tot het toepassen van de 2de hoofdwet op een proces waarbij warmtegeleiding in het spel was. Voor een volledig overzicht van deze theorieën willen we den lezer verwijzen naar de dissertatie van A. J. RUTGERS.

L. BOLTZMANN (8) heeft in het jaar 1887 een thermodynamische beschouwing geleverd, waarbij de warmtegeleiding expliciet in rekening gebracht werd. De toepassing der 2de hoofdwet moest hierbij noodzakelijkerwijze tot een ongelijkheid voeren. Het doel was een bovenste grens aan te geven voor eventuele afwijkingen van de vergelijkingen van THOMSON.

BOLTZMANN gaat eveneens uit van het systeem weergegeven door fig. 1. Het kenmerkende van zijn gedachtengang, welke we hier in het kort zullen weergeven, bestaat hierin dat hij de thermo-electrische potentiaalsprongen aan de contactplaatsen en de daar optredende Peltierwarmte opvat als verschilgrootheden, hetgeen, gelet op het additieve karakter dezer grootheden, volkomen gerechtvaardigd is.

De totale thermo-electromotorische kracht vindt deels haar oorsprong in de 2 contactplaatsen, deels in het temperatuurverval langs de geleiders *A* en *B*. Bij  $T_2$  zal een potentiaalsprong optreden welke geschreven kan worden als het verschil van 2 functies van  $T$ , n.l.  $F_A(T_2) - F_B(T_2)$ , welke karakteristiek zijn voor de betreffende materialen. Bij  $T_1$  zal dan een potentiaalsprong  $-F_A(T_1) + F_B(T_1)$  bestaan. Verder zal in ieder element van *A* tengevolge van het temperatuurverval  $dT$  een potentiaalverval  $f_A(T) dT$  optreden en in *B* een potentiaalverval  $-f_B(T) dT$ .

De totale thermo-electromotorische kracht bedraagt dan:

$$E = F_A(T_2) - F_B(T_2) - F_A(T_1) + F_B(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} f_A dT - \int_{T_1}^{T_2} f_B dT.$$

Dit is te schrijven als

$$E = \int_{T_1}^{T_2} \left( f_A + \frac{dF_A}{dT} \right) dT - \int_{T_1}^{T_2} \left( f_B + \frac{dF_B}{dT} \right) dT = \int_{T_1}^{T_2} (a_A - a_B) dT.$$

De totale omkeerbare warmteontwikkeling vindt evenals de totale electromotorische kracht zijn oorsprong deels in de beide contactplaatsen (Peltierwarmte), deels in het temperatuurverval langs de geleiders (Thomsonwarmte).

Ook de Peltierwarmte bij  $T_2$  wordt voorgesteld als het verschil van 2 functies, n.l.

$$-im_A(T_2) + im_B(T_2).$$

Hetzelfde geldt voor de Peltierwarmte welke bij  $T_1$  wordt ontwikkeld. Deze bedraagt

$$+im_A(T_1) - im_B(T_1).$$

Worden de Thomsonwarmten in  $A$  en  $B$  resp. voorgesteld door

$$-\int_{T_1}^{T_2} n_A dT \quad \text{en} \quad +\int_{T_1}^{T_2} n_B dT$$

dan kunnen we voor de totale omkeerbare warmteontwikkeling schrijven

$$\begin{aligned} \Sigma dw = & i \left[ -m_A(T_2) + m_B(T_2) + m_A(T_1) - m_B(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} n_A dT + \right. \\ & \left. + \int_{T_1}^{T_2} n_B dT \right] = i \left[ -\int_{T_1}^{T_2} \left( n_A + \frac{dm_A}{dT} \right) dT + \int_{T_1}^{T_2} \left( n_B + \frac{dm_B}{dT} \right) dT \right]. \end{aligned}$$

Volgens de 1ste hoofdwet moet dan

$$a_A - a_B = \frac{dm_A}{dT} - \frac{dm_B}{dT} + n_A - n_B$$

zijn. Hieruit volgt:

$$a_A = \frac{dm_A}{dT} + n_A + \frac{dM}{dT}$$

en

$$a_B = \frac{dm_B}{dT} + n_B + \frac{dM}{dT}$$

waarin  $M$  een grootheid voorstelt welke voor alle geleiders dezelfde

is en alleen afhankelijk van de temperatuur. Stellen we  $M + m = b$ , dan gaat dit over in:

$$a_A = \frac{db_A}{dT} - n_A$$

$$a_B = \frac{db_B}{dT} - n_B$$

waarbij

$$\Pi_{A,B} = b_A - b_B$$

$$n_A = \sigma_A$$

$$n_B = \sigma_B.$$

Brengen wij de warmtegeleiding in rekening, dan behoeven wij bij toepassing van de 2de hoofdwet slechts te letten op de totale warmtehoeveelheden welke per sec. door de beide contactplaatsen aan de warmereservoirs worden afgegeven.

We mogen de warmteuitwisseling tussen de draden en de omgeving verwaarlozen t.o.v. het warmte-transport door de geleiders  $A$  en  $B$ . Door vergroting van de diameter kunnen we n.l. de verhouding tussen oppervlakte en volume van een draad zo klein maken als wenselijk is. Als nu doorsnede, lengte, warmtegeleidingscoëfficiënt en electriciteitsgeleidingscoëfficiënt resp. worden voorgesteld door  $d$ ,  $l$ ,  $\gamma$  en  $\kappa$ , dan is de totale bij  $T_1$  afgegeven hoeveelheid warmte:

$$W_1 = d_A \cdot \gamma_A(T_1) \left( \frac{dT}{ds_A} \right)_{T_1} + d_B \cdot \gamma_B(T_1) \left( \frac{dT}{ds_B} \right)_{T_1} + i \{ b_A(T_1) - b_B(T_1) \}$$

en de totale bij  $T_2$  opgenomen hoeveelheid warmte:

$$W_2 = d_A \cdot \gamma_A(T_2) \left( \frac{dT}{ds_A} \right)_{T_2} + d_B \cdot \gamma_B(T_2) \left( \frac{dT}{ds_B} \right)_{T_2} + i \{ b_A(T_2) - b_B(T_2) \}.$$

Nemen we het verschil tussen  $T_1$  en  $T_2$  niet te groot, dan kunnen we in dit temperatuurgebied alle grootheden als constant beschouwen. Schrijven we in het vervolg  $T$  in de plaats van  $T_1$  en  $T + \tau$  in de plaats van  $T_2$  dan is in 1ste benadering

$$\frac{dT}{ds} = \frac{\tau}{l} \text{ en } W_1 = W_2 = q\tau + i(b_A - b_B)$$

waarin

$$\varrho = \frac{d_A \gamma_A}{l_A} + \frac{d_B \gamma_B}{l_B}$$

de totale warmtegeleiding per sec. voorstelt.

We brengen nu weer een electromotorische kracht  $\varepsilon$  aan, tegengesteld aan en in absolute grootte weinig verschillend van  $E$ . De stroom  $i$  is dan  $= \frac{E - \varepsilon}{r} = \frac{(a_A - a_B) \tau - \varepsilon}{r}$  waarin  $r$  de totale elektrische weerstand in de keten voorstelt. De totale arbeid per sec. op het systeem verricht is dan  $= \varepsilon \cdot i$ .

De 2de hoofdwet leert ons dat  $W_{\tau - \varepsilon \cdot i} \cdot T$  geen negatieve waarde mag aannemen. Dit geldt zowel voor  $\varepsilon < E$  als voor  $\varepsilon > E$ . Wegens  $r W_{\tau - \varepsilon \cdot i} T = \varepsilon^2 T + [(b_B - b_A) \tau - ET] \varepsilon + (b_A - b_B) \tau E + r \varrho \tau^2$  zal

$$ET + (b_B - b_A) \tau \leq 2\tau \sqrt{r \cdot \varrho T}$$

moeten zijn. Wanneer we  $r \cdot \varrho$  uitdrukken in grootheden, die niet meer van de dimensies van de draad afhangen, n.l.

$$r \cdot \varrho = \frac{\gamma_A}{\kappa_A} + \frac{\gamma_B}{\kappa_B} + \frac{\gamma_A l_B d_A}{\kappa_B l_A d_B} + \frac{\gamma_B l_A d_B}{\kappa_A l_B d_A}$$

welke uitdrukking een maximum waarde bezit  $= \left( \sqrt{\frac{\gamma_A}{\kappa_A}} + \sqrt{\frac{\gamma_B}{\kappa_B}} \right)^2$  gaat dit over in

$$T(a_A - a_B) - (b_A - b_B) \leq 2 \sqrt{\frac{\gamma_A T}{\kappa_A}} + 2 \sqrt{\frac{\gamma_B T}{\kappa_B}}$$

of in onze gebruikelijke notatie

$$e_{A,B} T - \Pi_{A,B} \leq 2 \sqrt{\frac{\gamma_A T}{\kappa_A}} + 2 \sqrt{\frac{\gamma_B T}{\kappa_B}}$$

Voor  $\gamma_A = \gamma_B = 0$  gaat deze relatie over in  $e_{A,B} = \frac{\Pi}{T}$ , de 1ste vergelijking van THOMSON.

Volgens de wet van WIEDEMANN en FRANZ zullen  $\gamma$  en  $\kappa$  bij

dalende temperatuur beide moeten toenemen en wel zodanig dat  $\frac{\gamma}{\kappa T}$  constant blijft. Bij de laagste temperaturen evenwel zal  $\kappa$  bij nadering tot het absolute nulpunt naderen tot een grenswaarde, terwijl  $\gamma$  een maximum doorloopt om daarna sterk af te nemen. Het gevolg hiervan is, dat in het temperatuurgebied van vloeibaar helium  $\frac{\gamma T}{\kappa}$  voor alle metalen zeer klein wordt, zodat het eventuele verschil dat  $e_{A,B} T$  en  $\Pi_{A,B}$  zouden kunnen vertonen aan onze waarneming ontsnapt. Bij een thermo-paar, bestaande uit twee supergeleiders, is dit verschil = 0, wegens  $\kappa_A = \kappa_B = \infty$ .

Tenslotte willen we nog even toelichten de toepassing van het warmtetheorema van NERNST op de thermo-electrische verschijnselen, welke toepassing we in de inleiding reeds ter sprake brachten (9). Volgens dit warmtetheorema moet

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Pi_{A,B}}{T} = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\sigma_A}{T} = 0 \quad \text{en} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\sigma_B}{T} = 0$$

zijn, zodat we op grond van de beide vergelijkingen van THOMSON kunnen besluiten tot  $\lim_{T \rightarrow 0} e_{A,B} = 0$  en  $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{de_{A,B}}{dT} = 0$ .

De 2de vergelijking van THOMSON is op grond van het theorema van NERNST te schrijven als:

$$e_{A,B} = \int_0^T \frac{\sigma_A}{T} dT - \int_0^T \frac{\sigma_B}{T} dT$$

m.a.w. de thermo-electrische kracht per graad is te schrijven als het verschil van 2 grootheden welke betrekking hebben op de thermo-electrische eigenschappen der metalen A en B afzonderlijk. In

verband hiermee definieert BORELIUS  $e_{A \text{ abs.}} = \int_0^T \frac{\sigma_A}{T} dT$  als de absolute thermo-electrische kracht per graad van metaal A (10).

### § 3. Kinetische theorieën der thermo-electrische verschijnselen.

In § 2 hebben we langs thermodynamische weg het verband tussen de thermo-electrische grootheden onderling vastgelegd. De

thermodynamica is evenwel niet in staat ons iets omtrent het quantitative gedrag en het mechanisme van deze grootheden mede te delen.

Kort na de ontdekking van de electronen kwam men tot het inzicht, dat deze beschouwd moeten worden als de dragers van de electricische stroom en (althans gedeeltelijk) van de warmtestroom in de metalen. De warmteoverdracht in een metaal vindt n.l. niet uitsluitend door de beweging der electronen plaats, maar ook door trilling van de atomen in het kristalrooster. Wanneer we evenwel in 't vervolg ons bezighouden met de warmtegeleiding in metalen, hebben we enkel dat deel der warmtegeleiding op het oog, dat aan de beweging van de electronen te danken is. Het is gebleken, dat men een verklaring kan geven van de electriciteitsgeleiding, de warmtegeleiding en de thermo-electrische verschijnselen als men aanneemt, dat de metaalatomen gedeeltelijk geïoniseerd zijn, waarbij de „vrije” electronen zich als de moleculen van een gas door het metaal bewegen. Het ligt niet in onze bedoeling alle theorieën te bespreken, we zullen ons beperken tot de meest bekende en hiervan slechts enkele resultaten mededelen.

DRUDE (11) was de eerste die een verklaring kon geven van de wet van WIEDEMANN en FRANZ welke het verband uitdrukt tussen electriciteitsgeleiding en warmtegeleiding. Hij ging hierbij uit van de veronderstelling, dat de „vrije” electronen deelnemen aan de warmtebeweging van de metaalatomen en nam eenvoudigheidshalve aan, dat bij een bepaalde temperatuur alle electronen dezelfde snelheid bezitten. Het ligt echter niet voor de hand om aan te nemen, dat alle electronen dezelfde kinetische energie bezitten. De waarschijnlijkheid, dat een electron een energie bezit, gelegen tussen  $\varepsilon$  en  $\varepsilon + d\varepsilon$  zal een functie van  $\varepsilon$  en  $T$  zijn. We zullen deze voorstellen door  $f(\varepsilon) \cdot d\varepsilon$ .

LORENTZ (12) paste voor het berekenen van de functie  $f(\varepsilon)$  de klassieke statistiek van BOLTZMANN toe, welke leidt tot  $f(\varepsilon) \cdot d\varepsilon = A e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon$  waarin  $k$  de constante van BOLTZMANN voorstelt en

$A$  bepaald wordt door de voorwaarde  $A \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = 1$ .

Voor de thermo-electrische grootheden werden hieruit waarden

afgeleid, welke in overeenstemming zijn met de vergelijkingen van THOMSON, doch welke niet voldoen aan de eisen door het warmte-theorema van NERNST gesteld. Dat de verkregen energie-verdeling onmogelijk met de werkelijke kon overeenstemmen, bleek wel uit de waarde welke men langs theoretische weg voor de soortelijke warmte der electronen vond, deze bedraagt n.l. per gramatoom  $\frac{3}{2} R \times$  het aantal vrije electronen per atoom, waarin  $R$  de gasconstante voorstelt. Dat de electronen een dergelijk aandeel in de soortelijke warmte van het metaal zouden vertonen kan slechts dan in overeenstemming met de experimentele resultaten gebracht worden als men aanneemt, dat slechts een zeer klein deel der atomen geïoniseerd is, hetgeen om diverse redenen niet aannemelijk is.

De ontwikkeling der quantentheorie heeft geleid tot andere opvattingen omtrent de energieverdeling der electronen. Deze heeft ons allereerst gebracht tot de aanname, dat de energie van een vrij electron in een metaal in tegenstelling tot de klassieke statistiek niet meer elke waarde kan aannemen, doch dat deze beperkt is tot een aantal discrete energietoestanden. Tevens zal niet meer dan één electron in een bepaalde energietoestand kunnen voorkomen (PAULI-principe). Het gevolg hiervan is, dat bij het absolute nulpunt niet alle electronen in een geleider de energie nul kunnen aannemen, doch dat er een nulpuntsenergieverdeling overblijft en wel zodanig, dat alle energietoestanden met een energie  $<$  de maximale nulpuntsenergie  $\mu$  door electronen bezet zijn, terwijl geen der electronen zich in een energietoestand bevindt overeenkomende met een energie  $> \mu$ .

A. SOMMERFELD (13) geeft een beschouwing welke vrijwel met die van LORENTZ identiek is, evenwel met gebruikmaking der FERMI-DIRAC-statistiek.

Volgens deze statistiek bedraagt de waarschijnlijkheid, dat een electron zich in een quantentoestand met een energie  $\varepsilon$  bevindt:

$$\frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_0)/kT} + 1}$$

Voor hoge temperatuur gaat deze uitdrukking in de klassieke energieverdeling over. De grootheid  $\varepsilon_0$  stelt een energie voor, welke zonder grote verwaarlozing gelijkgesteld kan worden aan de maximale nulpuntsenergie  $\mu$ , voor temperaturen waarbij  $kT < \mu$ .



Evenals LORENTZ maakt ook SOMMERFELD geen speciale aannamen over de bouw van het kristalrooster en de wisselwerking tussen electronen en metaal-atomen. De door hem berekende soortelijke warmte der electronen is veel kleiner dan de door LORENTZ gevondene; zij bedraagt per gramatoom  $3,26 \times 10^{-5} V^{2/3} \cdot n^{1/3} \cdot T$  cal/graad waarin  $V$  het atoomvolume, en  $n$  het aantal vrije electronen per atoom voorstelt.

De waarden door SOMMERFELD voor de thermo-electrische grootheden afgeleid, zijn in overeenstemming met de vergelijkingen van THOMSON; ze voldoen tevens aan het warmte-theorema van NERNST. Ook de numerieke overeenstemming met de experimentele gegevens beslist in het voordeel van de theorie van SOMMERFELD. Zij kan evenwel geen rekenschap geven van het feit, dat de Thomsoncoëfficiënt voor enkele metalen een positieve, voor andere een negatieve waarde heeft. Dit vindt haar oorzaak in de omstandigheid, dat de wisselwerking tussen de electronen en de atomen van het kristalrooster niet in rekening gebracht is.

BLOCH en anderen gaan uit van de veronderstelling, dat de electronen zich bewegen in een periodiek potentiaalveld met de periodiciteit van het kristalrooster. Zij komen dan tot het resultaat dat de energie van een electron slechts in bepaalde intervallen kan liggen. Vele eigenschappen van de metalen hangen af van de wijze waarop het hoogste energie-interval met electronen bezet is.

Opmerkelijk is de omstandigheid dat bij genoemde theorieën de thermo-electrische grootheden steeds zijn afgeleid uit een vergelijking waarin tevens de Joule-warmte en de warmtegeleiding voorkomen, terwijl deze grootheden achteraf blijken te voldoen aan de vergelijkingen van THOMSON welke langs thermodynamische weg alleen kunnen worden afgeleid door verwaarlozing van deze irreversibele processen.

#### § 4. *Vergelijking met experimentele resultaten.*

Het is zeer moeilijk numerieke waarden vast te stellen voor de thermo-electrische grootheden van een metaal, aangezien deze in veel sterker mate dan de electriche weerstand afhankelijk blijken te zijn van de chemische zuiverheid en de bewerking. Deze afhankelijkheid is vaak zo sterk, dat metingen van de thermo-electrische kracht zeer kleine verontreinigingen aan het licht kunnen

brengen. Ook de oriëntatie van de thermo-electrische stroom t.o.v. de richting der kristal-as in een kristallijne geleider is van grote invloed op de thermo-electrische kracht.

Daar 2 stukken van eenzelfde metaaldraad, door zeer geringe inhomogeniteiten of door andere kristaloriëntatie tegen een ander metaal, verschillende thermo-electrische krachten kunnen vertonen, is het uitermate lastig om door vergelijking van metingen van thermo-electrische krachten met metingen van Peltierwarmten en Thomsonwarmten de relaties van THOMSON te toetsen.

Bij de meeste onderzoekers, waaronder in de eerste plaats BORELIUS en GUNNESON (14, 15) genoemd moeten worden, vindt men de thermodynamische theorie binnen de waarnemingsfouten bevestigd. De gevonden afwijking bedraagt ongeveer 1 à 2%. Volgens de ongelijkheid afgeleid door BOLTZMANN zijn geleiders met een grote warmtegeleidingscoëfficiënt bijzonder geschikt voor verificatie der thermodynamische relaties. In verband hiermee moeten de metingen van GOTTSTEIN (16) en die van WEISS (17) vermeld worden, betreffende de thermo-electrische krachten en de Thomsonwarmten van silicium en graphiet, welke eveneens in goede overeenstemming met de vergelijkingen van THOMSON zijn.

Voor verificatie van het theorema van NERNST zijn metingen bij lage temperaturen noodzakelijk. Worden hierbij de thermo-electrische krachten van diverse metalen gemeten tegen hetzelfde metaal als normaal, dan zijn wij in staat de Thomsoncoëfficiënten van deze metalen te berekenen, indien door directe metingen de Thomsoncoëfficiënt van de normaal met voldoende nauwkeurigheid bekend is. Bij de meeste zuivere metalen en legeringen neemt  $\sigma$  reeds in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof bij afnemende temperatuur zo sterk af, dat extrapolatie tot het absolute nulpunt een bevestiging van het warmte-theorema zeer waarschijnlijk maakt. Bij andere metalen is in dit temperatuurgebied nog niets van een dergelijke afname te bespeuren, bij vele metalen neemt  $\sigma$  zelfs nog toe bij afnemende temperatuur, zodat in ieder geval een voortzetting der metingen tot in het temperatuurgebied van vloeibaar helium voor de verificatie van het theorema van NERNST zeer gewenst is. We komen in hoofdstuk III nader op deze quaestie terug.

In het algemeen worden de thermo-electrische grootheden der zuivere metalen, wat het teken en de orde van grootte betreft, door

de meest recente resultaten der moderne electronentheorie der metalen vrij goed weergegeven. Daar deze grootheden echter afhankelijk blijken te zijn van factoren, waarmede men in deze theorie niet voldoende rekening heeft kunnen houden, zoals de invloed van de kristalstructuur op de verdeling van het electrostatische veld in het metaal en de afwijking welke deze ondergaat door storing van vreemde atomen, is een quantitative overeenstemming niet te verwachten.

Opvallend is de overeenkomst in het thermo-electrisch gedrag van metalen welke een analoge plaats in het periodiek systeem innemen. (Vergelijk de metingen van BORELIUS en zijn medewerkers (2) van de thermo-electrische krachten tegen *Pb* van *Cu*, *Ag* en *Au* en van *Pt* en *Pd*.)

## HOOFDSTUK 'II.

### Experimentele methoden.

#### § 1. *Apparatuur voor het meten van thermo-electromotorische krachten.*

De apparatuur moet ons in staat stellen om door meting van thermo-electromotorische krachten de thermo-electrische kracht per graad van een thermopaar  $AB$  als functie van de temperatuur te leren kennen. In het algemeen moeten dan bij iedere meting 3 grootheden bepaald worden, n.l. de electromotorische kracht  $E_{A,B}$  en de temperaturen  $T_1$  en  $T_2$ . Het ligt voor de hand om hierbij de koudste contactplaats steeds op dezelfde temperatuur  $T_c$  te houden en de optredende thermo-electromotorische kracht te bepalen als functie van de temperatuur der warmste contactplaats. Bij de metingen met vloeibare waterstof en vloeibaar helium werd de koudste contactplaats op de temperatuur van het vloeistofbad gehouden.

Het inwendige van het apparaat, dat besloten is in een geelkoperen bus  $E$ , bevindt zich in een cryostaatglas, gevuld met vloeibare waterstof of vloeibaar helium. Er kunnen maximaal 6 meetdraden  $M$  worden aangebracht. Worden de thermo-electromotorische krachten steeds gemeten ten opzichte van eenzelfde metaaldraad als normaal, dan kunnen er dus gelijktijdig 5 thermoparen worden onderzocht. De bovineinden van deze draden zijn gesoldeerd aan koperen invoerdraden. Teneinde deze soldeerplaatsen op de constante temperatuur  $T_c$  van het vloeistofbad te brengen, zijn de draden aan weerszijden van de soldeerplaatsen met behulp van koperen plaatjes vastgeklemd aan de hexagonale koperen buis  $A$ , welke in direct thermisch contact met het vloeistofbad is. Deze draden zijn electrisch van  $A$  geïsoleerd m.b.v. dun cigarettenspapier. Om evenwel een goed thermisch contact tussen de meetdraden en  $A$  te garanderen is het apparaat gevuld met heliumgas onder lage druk. De ondereinden zijn met ROSE's metaal

of WOOD's metaal direct gesoldeerd aan het koperen reservoir *B* van een gasthermometer, waarvan de temperatuur door middel van een constantaan stookdraad *W* enkele graden boven  $T_c$  gebracht kan worden. Op de buitenkant van *B* zijn 2 weerstands-thermometers

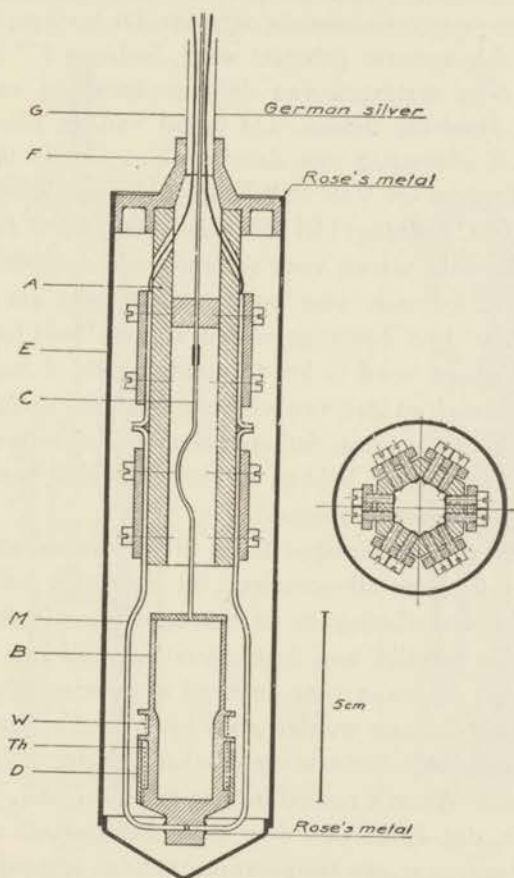


Fig. 2.

*Th* van platina en fosforbrons gewikkeld, welke omgeven zijn door een cilindervormig scherm *D*, teneinde temperatuurverandering door straling te verhinderen. De ruimte binnen de geel-koperen bus kan door een buis van nieuwzilver vacuüm gepompt worden; door deze buis worden tevens de invoerdraden naar buiten geleid. De

gasthermometer is verbonden met een kwikmanometer door capillair *C*, waarvan het onderste gedeelte uit contracid bestaat. Daar de thermometer gebruikt werd voor het meten van temperaturen waarvan de laagste  $2^{\circ}$  K bedroeg, moest deze gevuld worden met heliumgas onder een druk welke zo gekozen is, dat bij deze laagste temperatuur nog geen condensatie optreedt. De hoogste temperatuur waarvoor de thermometer gebruikt werd, bedroeg  $17^{\circ}$  K. Zij werd gecalibreerd door metingen van de dampspanning van vloeibare waterstof en vloeibaar helium. De draad van de phosphorbrons-thermometer is afkomstig van dezelfde klos als de thermometers welke door KEESOM en VAN DEN ENDE (18) gecalibreerd zijn. De weerstand bij  $0^{\circ}$  C bedraagt  $13.13\Omega$  en de waarden van de verhouding  $R/R_0$  welke bepaald waren voor verschillende dampdrukken in de heliumcryostaat kwamen zeer goed overeen met die welke door KEESOM en VAN DEN ENDE gevonden waren. Daar het merendeel der metingen plaats vond in het temperatuurgebied tussen dat van vloeibare waterstof en dat van vloeibaar helium, waarin de weerstanden van beide weerstandsthermometers slechts weinig met de temperatuur veranderen, hebben we hoofdzakelijk van de heliumgas-thermometer gebruik gemaakt.

Daar enkele goud-legeringen tegen zilvernormaal en in mindere mate ook lood tegen zilvernormaal in de buurt van  $9^{\circ}$  K een karakteristieke verandering in de thermo-electromotorische kracht vertonen, welke moeilijk aan deze materialen zelf kan worden toegeschreven, ligt de vraag voor de hand of deze onregelmatigheden niet veroorzaakt kunnen worden door het Wood's metaal waarmee de draden gesoldeerd zijn aan de gasthermometer *B*, [het normale sprongpunt van Wood's metaal bedraagt n.l.  $8.7^{\circ}$  K], daar het niet uitgesloten is, dat de draden door dit soldeermetaal verontreinigd zijn op plaatsen waar een temperatuurgradiënt optreedt.

In verband hiermee is het apparaat voor de latere metingen gewijzigd. De ondereinden der draden worden nu slechts onderling aan elkaar gesoldeerd en niet meer aan het reservoir *B*. Zij zijn aan weerszijden van de soldeerplaats door middel van koperen plaatjes vastgeklemd aan *B* en electrisch geïsoleerd m.b.v. cigarettenpapier op dezelfde wijze, zoals dat bij de bovineinden der draden reeds het geval was. Een voordeel van deze wijziging is, dat thans ook

verscheidene thermoparen in serie gemeten kunnen worden, zulks ter verhoging van de meetnauwkeurigheid.

Het aldus gewijzigde toestel, weergegeven door fig. 3, is ook gebruikt voor het bepalen van de thermo-electromotorische krachten van een metaal tegen hetzelfde metaal dat zich in een magneetveld

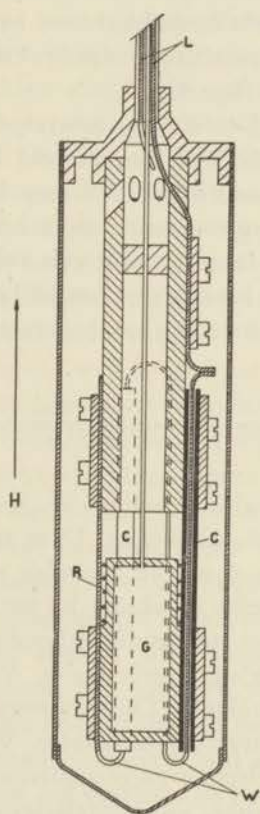


Fig. 3.

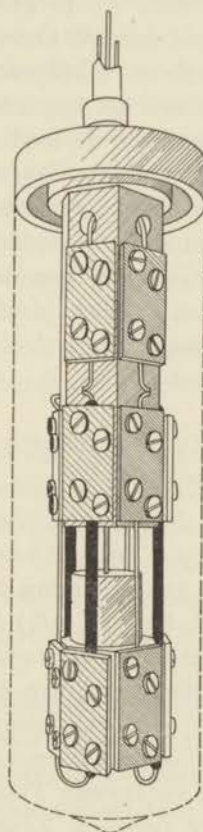


Fig. 4.

bevindt. De 2 draden, welke een gewoon thermopaar vormen, zijn hierbij vervangen door één draad *W* van supergeleidend metaal. In een deel hiervan is de supergeleiding verstoord door een longitudinaal magneetveld. Het andere gedeelte is omgeven door een cilindervormige mantel *C* van lood, dat in de supergeleidende toestand het indringen van het magneetveld verhindert. Deze

metingen zijn uitgevoerd voor indium en tin, resp. met 4 en 6 „thermoparen” in serie. Met het oog op de duidelijkheid is in fig. 3 getekend een overlangse doorsnede van het apparaat, waarin slechts 3 van dergelijke „thermoparen” in serie zijn gemonteerd. De invoerdraden welke naar de galvanometer leiden zijn in deze figuur aangegeven door  $L$ , de gasthermometer door  $G$  en de constantaansmaakdraad door  $R$ . Om een helder inzicht in de hierboven beschreven situatie te verkrijgen, hebben we hieraan nog een perspectivische tekening van het apparaat toegevoegd (fig. 4).

Alvorens van de lood-mantels gebruik te maken, overtuigden we ons door een voorafgaand onderzoek dat een magneetveld kleiner dan de drempelwaarde van lood inderdaad niet doordrong. Bij een temperatuur iets beneden het normale sprongpunt van tin, waarbij de supergeleiding van dit metaal zelfs in een zeer zwak veld verstoord kan worden, bleef een tin-draad binnen een dergelijke lood-mantel nog supergeleidend in een uitwendig magneetveld van 500 Gauss.

## § 2. *Wijze van meten van zeer kleine thermo-electromotorische krachten.*

Voor het meten van de thermo-electromotorische krachten maakten wij gebruik van de compensatie-schakeling. Deze is voorzien van een inrichting om de bankstroom op een bepaalde waarde (100, 10, 1 of 0.1 mA) in te stellen, welke inrichting bij het meten van elektrische weerstanden, waarbij men slechts de verhouding van 2 potentiaalverschillen behoeft te bepalen, overbodig is. We beschikten over een compensatiebank volgens DIESELHORST met „Zusatz”-apparaat en een thermokrachtvrije commutator. We gebruikten verder een TINSLEY normaal-element en een galvanometer van KIPP (systeem ZERNIKE  $Z_c$ ) met kijker en spiegelaflezing. De voltgevoeligheid bedroeg 7 cm per micro-volt. Parasitaire thermokrachten in de schakeling kunnen door commuteren geëlimineerd worden, behalve die welke in de invoerdraden in de cryostaat optreden. Daar in deze draden een zeer sterke temperatuurgradiënt optreedt, zijn deze parasitaire thermokrachten zelfs in draden van zeer homogeen materiaal niet te vermijden.

Als we geen temperatuurverschil tussen de gasthermometer en het vloeistofbad teweeg brengen, zijn we in staat de parasitaire



thermokracht  $E_0$  afzonderlijk te bepalen, hetgeen voor en na iedere serie metingen geschiedde. Door achtereenvolgens de warmste contactplaats op de temperaturen  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  enz. te brengen, ontstaan in de keten de electromotorische krachten  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  enz. Indien we aannemen, dat  $E_0$  gedurende deze serie metingen lineair met de tijd verandert, kunnen de gevonden electromotorische krachten voor de parasitaire thermokrachten gecorrigeerd worden. Om de invloed van een eventuele onregelmatige verandering van  $E_0$  zo klein mogelijk te maken, bestond iedere serie metingen uit een reeks waarnemingen bij stijgende en een bij dalende temperatuur.

Door daling van het vloeistofniveau in de cryostaat verandert voortdurend de temperatuurgradiënt langs de invoerdraden, hetgeen onregelmatige verandering van de parasitaire thermokracht tengevolge heeft. Deze verandering bedraagt meestal  $10^{-8}$  V à  $10^{-7}$  V per minuut. Indien de te meten thermo-electromotorische kracht van de grootte-orde van  $10^{-6}$  V of kleiner is, zal de relatieve nauwkeurigheid, welke men met de boven beschreven compensatiemethode bereikt, te klein worden.

Om deze reden hebben wij voor het meten van zeer kleine electromotorische krachten volgens een andere methode gewerkt.  $E_0$  wordt hierbij niet bepaald alleen aan het begin en aan het einde van een serie van metingen, doch wordt bij ieder meetpunt afzonderlijk geëlimineerd, door voortdurend de positie van de galvanometer als functie van de tijd waar te nemen. Bij ieder meetpunt wordt gedurende circa 2 à 3 minuten de warmste contactplaats op de temperatuur  $T_c$  van het vloeistofbad gehouden, vervolgens verhogen we de temperatuur van deze contactplaats door een constante stroom, zolang totdat er zich een temperatuurevenwicht heeft ingesteld, om tenslotte na het verbreken van de stroom deze contactplaats tot de oorspronkelijke temperatuur  $T_c$  te laten afkoelen. Een voorbeeld van een dergelijke uitslaggrafiek is weergegeven in fig. 5. Door de schommelingen van de galvanometer, veroorzaakt door snelle veranderingen in de parasitaire thermokrachten, is de nauwkeurigheid van meten niet groter dan  $10^{-8}$  Volt. De relatieve nauwkeurigheid kan vergroot worden door gebruik van meerdere thermoparen in serie.

Het is duidelijk dat deze methode niet kan worden toegepast bij

het meten van grotere potentiaalverschillen, aangezien hierbij de uitslag van de galvanometer te groot zou worden.

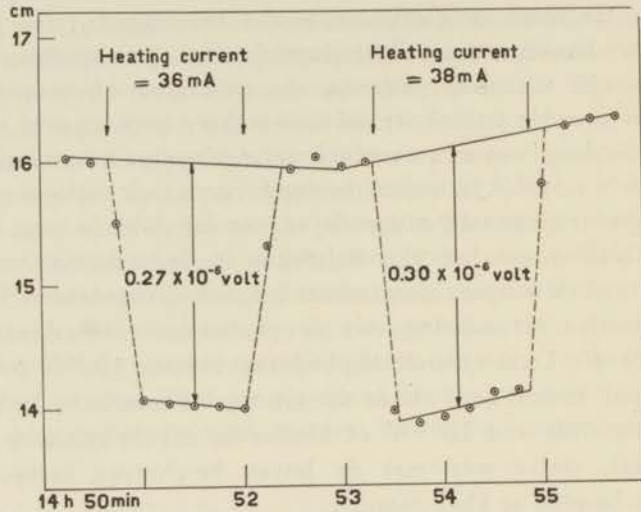


Fig. 5. Aflezingen van de galvanometer voor het meten van thermo-electromotorische krachten.

### § 3. Meetmethode en apparatuur voor het meten van Peltier-warmten.

Het toestel, waarmede metingen zijn uitgevoerd betreffende de Peltierwarmte van lood tegen tin, berust op het volgende beginsel: De onbekende hoeveelheid Peltierwarmte, die aan de contactplaats tussen beide metalen wordt ontwikkeld of geabsorbeerd, veroorzaakt een temperatuurverandering, welke vergeleken wordt met de temperatuurverhoging tengevolge van een daar ter plaatse ontwikkelde bekende hoeveelheid warmte. In eerste benadering zijn deze temperatuurveranderingen rechtevenredig met de warmtehoeveelheden.

De apparatuur welke weergegeven is in fig. 6 moet ons dus in staat stellen deze uit de aard der zaak zeer kleine temperatuurveranderingen te meten en voorzien zijn van een inrichting om een bekende hoeveelheid warmte aan de contactplaats toe te voeren. Twee gespiraliseerde draden (een lood- en een tindraad) met een dikte van 1 mm zijn aan het boveinde vastgeklemd tegen een

koperen blok in goed warmtegeleidend contact met het vloeistofbad. Aan het ondereinde zijn deze draden gesoldeerd <sup>1)</sup> aan een koperen

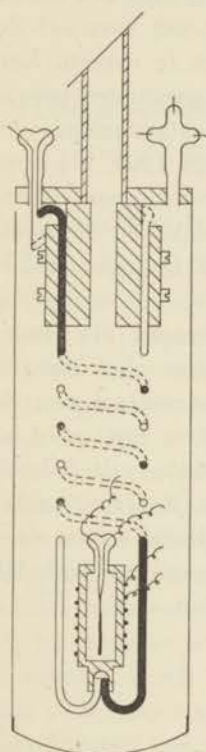


Fig. 6. Apparaat voor het meten van Peltierwarmten.

reservoir, waarin zich een weerstandsthermometer bevindt. Om een goed warmtecontact tussen deze thermometer en bovenvermelde soldeerplaats te waarborgen, is het reservoir gevuld met helium-gas. Het geheel is opgehangen binnen een ruimte besloten door een mantel van messing. Deze ruimte wordt gevuld met helium-gas voor calibratie van de thermometer en moet vacuum gepompt worden voor de eigenlijke meting. De pompleiding is door een nieuwzilveren buis verbonden met het apparaat. De beide glazen dopjes met platinadraden dienen als invoer voor de draden.

Wordt door de lood- en tindraad een stroom gestuurd, dan zal deze behalve Joule-warmte ook Peltierwarmte aan de soldeerplaats ontwikkelen. Tengevolge hiervan zal zich een temperatuurevenwicht instellen, waarbij de soldeerplaats een hogere temperatuur krijgt dan het vloeistofbad. Het is duidelijk, dat we dit temperatuurverschil niet al te groot mogen nemen, daar we anders niet meer de Thomsonwarmte welke langs de draden ontwikkeld wordt, mogen verwaarlozen. Commuteren we de stroom, dan zal de Peltierwarmte welke eerst werd ontwikkeld nu worden onttrokken, tengevolge waarvan

zich een ander temperatuurevenwicht zal instellen. Het dubbele Peltiereffect veroorzaakt dus een zekere temperatuurverandering, welke vergeleken wordt met de temperatuurverandering, veroorzaakt door de ontwikkelde bekende hoeveelheid warmte.

Bij de eerste metingen welke met dit apparaat werden uitgevoerd,

<sup>1)</sup> Het door ons gebruikte soldeermetaal is een legering van bismuth, cadmium en antimonium, welke het voordeel van een laag smeltpunt verbindt met de eigenschap, dat zij in het temperatuurgebied van vloeibaar helium niet supergeleidend wordt en hierdoor bij metingen in een magnetisch veld de homogeniteit van dit veld tengevolge van optredende persisterende stromen niet zal verstoren.

hebben we als weerstandsthermometer een fosforbronsdraad gebruikt met een weerstand van  $4.5 \Omega$  bij  $0^\circ \text{C}$  (19). In verband met de hierin optredende storende thermokrachten werd naar een draad gezocht met een hogere weerstand, zonder dat wij evenwel de afmetingen van de thermometer groter behoeften te maken. Een laagje glasinkt welke men tussen twee evenwijdig gespannen koperdraden heeft laten opdrogen, bleek in het temperatuurgebied van vloeibaar helium een zeer goede thermometer te zijn (20). De door ons gebruikte glasinktthermometer heeft een weerstand van  $153 \Omega$  bij  $0^\circ \text{C}$ . De weerstand welke zeer sterk afhankelijk van de meetstroom bleek te zijn, varieerde van  $20000 \Omega$  tot  $6000 \Omega$  tussen  $1.5^\circ \text{K}$  en  $4.2^\circ \text{K}$  bij een meetstroom van  $0.01 \text{ mA}$ .

De bekende hoeveelheid warmte werd toegevoerd als Joule-warmte in een stookdraad welke op de buitenkant van het koperen reservoir gewikkeld was. Daar echter het warmtecontact met de thermometer en de contactplaats zeer slecht bleek te zijn, werd bij de laatste meting gestookt met de glasinktthermometer zelf. Wordt er namelijk gemeten met een meetstroom groter dan de gebruikelijke dan zal zich een hogere temperatuur instellen. Hierbij is het vanwege de meetstroomafhankelijkheid van de weerstand noodzakelijk de thermometer bij beide meetstromen te calibreren.

### HOOFDSTUK III.

#### De thermo-electrische eigenschappen van enige goudlegeringen bij zeer lage temperaturen.

##### § 1. *Inleiding.*

De metingen, waarvan de resultaten in dit hoofdstuk worden medegedeeld, vormen een voortzetting van het onderzoek betreffende de thermo-electrische eigenschappen van enige legeringen bij zeer lage temperaturen. Teneinde te motiveren dat hierbij de keuze gevallen is op enkele goud-legeringen van een bepaalde samenstelling, zullen we de experimentele resultaten laten voorafgaan door een kort overzicht van vroegere onderzoekingen op dit gebied in het KAMERLINGH ONNES Laboratorium verricht.

De eerste metingen van BORELIUS, KEESOM, JOHANSSON en LINDE betroffen de thermo-electrische eigenschappen van enkele zeer zuivere metalen (2). De thermo-electromotorische krachten werden hierbij steeds gemeten ten opzichte van hetzelfde metaal als „normaal”. Heeft men door directe metingen de Thomsoncoëfficiënt van deze „normaal” bepaald, dan is men in staat de Thomsoncoëfficiënten van al deze metalen te berekenen volgens  $\sigma = \sigma_{norm.} + T \frac{de}{dT}$  waarin  $e$  de thermo-electrische kracht van het betreffende metaal voorstelt gemeten tegen de „normaal”. Aangezien de thermo-electrische kracht met een grotere relatieve nauwkeurigheid bepaald kan worden, dan de Thomsoncoëfficiënt van de normaal, is de relatieve nauwkeurigheid van de aldus berekende  $\sigma$  afhankelijk van de verhouding der beide termen, voorkomende in het rechterlid van bovenstaande betrekking. Uit de aard der zaak komen dus slechts metalen met een zeer kleine Thomsoncoëfficiënt voor normaal in aanmerking. BORELIUS, KEESOM en JOHANSSON maten de Thomsonwarmte van een koper- en een zilverdraad (1). Om deze metingen, met het oog op de grote warmtegeleiding van zuivere metalen, ook bij zeer lage temperaturen mogelijk te maken, waren deze draden

gelegerd met kleine hoeveelheden goud (0.37 at % *Au*). Daar de zilverdraad aanzienlijk kleinere waarden voor  $\sigma$  opleverde dan de koperdraad, werd de eerste bij de latere metingen steeds als „normaal” gebruikt. Door metingen van de thermo-electromotorische krachten van kopernormaal tegen zilvernormaal, waren bovengenoemde onderzoekers in staat de door hen gevonden waarden van  $\sigma$  te controleren.

In Leiden Comm. N<sup>o</sup>. 206a vindt men de experimentele gegevens tussen 17 en 293° K van een reeks metalen met kubische kristalstructuur, n.l. *Cu*, *Ag*, *Au*, *Fe*, *Ni*, *Co*, *Pd*, *Pt* en *Pb*, waarbij de waarden voor *Ni* en *Co* zijn ontleend aan de onderzoeken van WIETZEL (21). Verder zijn hieraan toegevoegd de gegevens van GRÜNEISEN en GOENS (22) voor 2 metalen met hexagonale kristalstructuur, n.l. *Zn* en *Cd*. Uit deze gegevens blijkt, dat metalen welke overeenkomstige plaatsen in het periodiek systeem innemen, een opmerkelijke overeenkomst in hun thermo-electrisch gedrag vertonen. Dit is in zeer sterke mate het geval bij de metalen van de kopergroep, n.l. *Cu*, *Ag* en *Au*. Voor verificatie van het warmtetheorema van NERNST zijn metingen in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof in vele gevallen niet toereikend. Hiervoor dienen deze uitgestrekt te worden tot in het temperatuurgebied van vloeibaar helium.

Daar vroegere metingen van thermo-electrische krachten vooral bij de laagste temperaturen vaak zeer verschillende resultaten opleverden en daar de slechte overeenstemming moet worden toegeschreven aan verschillende mate van zuiverheid en verschillende bewerking der gebruikte materialen, lag het voor de hand om de invloed van kleine hoeveelheden van andere metalen op het thermo-electrisch gedrag van een bepaald metaal te onderzoeken.

Deze invloed was bijzonder groot bij een legering van 0.075 at % *Fe* in *Cu* (3). In het temperatuurgebied van vloeibare waterstof, nam de absolute grootte van  $\sigma$  sterk toe bij dalende temperatuur. Ook kleine hoeveelheden van *Ni* en *Co* bleken van grote invloed op de thermo-electrische eigenschappen van *Cu* te zijn. Het systeem *Cu—Fe* is nader onderzocht door meting van de thermo-electrische krachten van *Cu—Fe*-legeringen van verschillende samenstelling. De metingen werden, met het oog op de verificatie van het theorema van NERNST, ook uitgevoerd in het temperatuurgebied van vloeibaar helium (5).

De legeringen werden gemaakt door *Fe* in vacuum te smelten met *Cu* van HILGER, hetgeen 0.004 at % *Fe* bevatte. Ze werden zorgvuldig homogeen gemaakt en de homogeniteit werd gecontroleerd door metingen van de elektrische weerstand in verschillende delen van het metaal.

De resultaten zijn weergegeven door fig. 7. Deze vertoont een

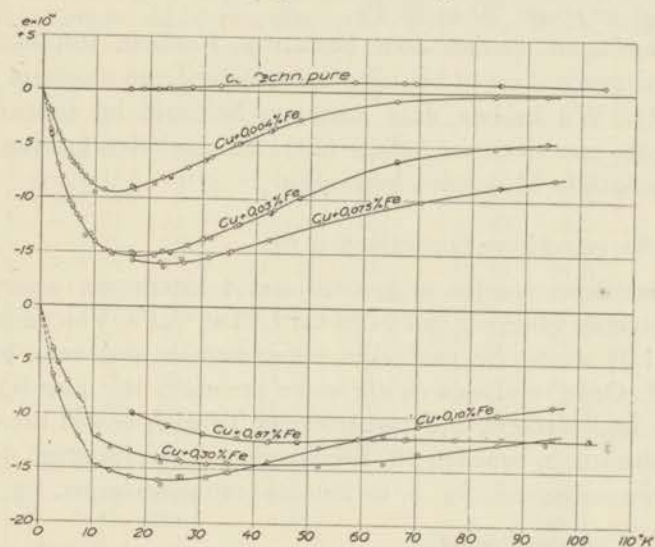


Fig. 7. Thermo-electrische kracht in volt per graad, tegen zilvernormaal.

duidelijke afname van  $e$  met  $T$  bij de laagste temperaturen. Opmerkelijk is, dat de legeringen met 0.1 en 0.3 at % *Fe* tussen 8 en  $10^{\circ}$  K een discontinuïteit zowel in de thermo-electrische kracht per graad als in de thermo-electromotorische kracht vertonen. We komen nader op deze quaestie terug in § 2.

De grote waarden voor de thermo-electrische krachten der *Cu-Fe*-legeringen kunnen misschien verklaard worden door het feit, dat de vaste oplossing van *Fe* in *Cu* zelfs bij de kleinste concentraties bij kamertemperatuur reeds oververzadigd is. Volgens TAMMANN en OELSEN (23) bedraagt de oplosbaarheid bij deze temperatuur in de evenwichtstoestand slechts  $10^{-11}$  at % *Fe*. De oververzadigde toestand kan echter bij alle temperaturen en voor concentraties kleiner dan 0.1 at % *Fe* als praktisch stabiel beschouwd worden.

Om te onderzoeken of deze grote waarden inderdaad door de oververzadigde toestand veroorzaakt worden, werd de invloed nagegaan van kleine hoeveelheden *Fe*, *Ni* en *Co* op het thermo-electrisch gedrag van *Au*. Dit metaal vertoont n.l. in thermo-electrisch opzicht een grote overeenstemming met *Cu*, doch de oplosbaarheid voor *Fe* is veel groter. De verzadigingsgrens bij kamertemperatuur bedraagt ongeveer 20 at % *Fe*.

De metingen werden door BORELIUS, KEESOM, JOHANSSON en LINDE uitgevoerd tot in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof (4). Wij hebben deze metingen herhaald bij temperaturen bereikbaar met vloeibaar helium (24). De resultaten hiervan zullen in de volgende §§ worden besproken.

### § 2. *Au* met kleine hoeveelheden *Fe*.

De metingen werden uitgevoerd met 4 legeringen, waarvan de samenstelling varieerde van 0.065 tot 1.89 at % *Fe*. Van de legering *Au* + 1.09 at % *Fe* ontbreken experimentele gegevens beneden 17.3° K. Onze resultaten en die welke gevonden zijn door BORELIUS en zijn medewerkers, zijn verzameld in Tabel I, terwijl het gedrag bij temperaturen beneden 40° K bovendien is weergegeven door het temperatuurdiagram, fig. 8, en het concentratiediagram, fig. 9.

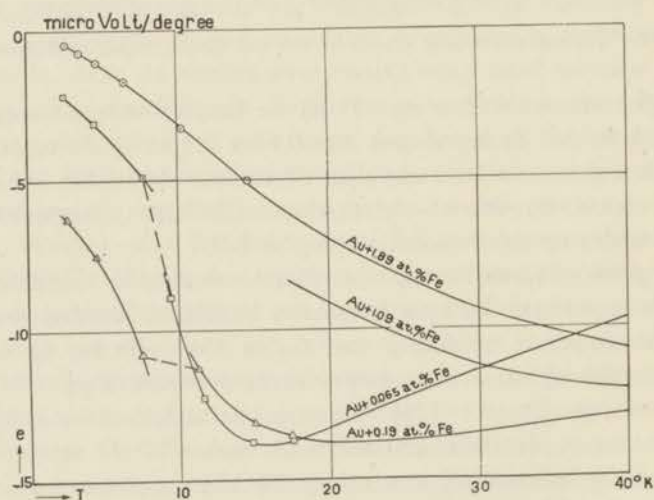


Fig. 8. Thermo-electrische kracht in microvolt per graad, tegen zilvernormaal.



Een karakteristiek verschil met het systeem  $Cu-Fe$ , hetgeen aan een verschil in de graad van oververzadiging kan worden toege-

TABEL I.

| Thermo-electrische kracht tegen zilvernormaal in microvolt per graad voor legeringen van $Au$ met $Fe$ . |         |                     |         |                     |         |                     |         |
|--|---------|---------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|---------|
| $Au+0.065$ at % $Fe$   |         | $Au+0.19$ at % $Fe$ |         | $Au+1.09$ at % $Fe$ |         | $Au+1.89$ at % $Fe$ |         |
| $T$<br>°K  | $e$     | $T$<br>°K           | $e$     | $T$<br>°K           | $e$     | $T$<br>°K           | $e$     |
| 2.5  | - 2.20  | 2.6                 | - 6.30  | 17.3                | - 8.37  | 2.6                 | - 0.51  |
| 4.5  | - 3.11  | 4.6                 | - 7.52  | 17.3                | - 8.42  | 3.5                 | - 0.75  |
| 7.7  | - 4.89  | 7.5                 | - 10.80 | 24.0                | - 10.07 | 4.6                 | - 1.09  |
| 9.5  | - 8.92  | 11.3                | - 11.26 | 30.3                | - 11.30 | 6.5                 | - 1.72  |
| 11.6   | - 12.25 | 14.9                | - 13.10 | 36.7                | - 11.88 | 10.3                | - 3.27  |
| 14.8   | - 13.74 | 17.4                | - 13.56 | 42.7                | - 12.33 | 14.6                | - 5.02  |
| 17.5   | - 13.71 | 17.4                | - 13.64 | 47.2                | - 12.63 | 17.5                | - 6.33  |
| 17.5   | - 13.77 | 17.4                | - 13.92 | 58.8                | - 12.20 | 17.5                | - 6.30  |
| 17.5   | - 13.80 | 24.7                | - 13.75 | 67.8                | - 11.97 | 24.1                | - 8.10  |
| 24.1   | - 12.47 | 31.3                | - 13.40 | 79.0                | - 12.10 | 30.7                | - 9.55  |
| 30.7   | - 11.29 | 38.3                | - 13.01 | 86.2                | - 11.97 | 36.9                | - 10.40 |
| 36.9   | - 10.26 | 45.8                | - 12.43 | 94.2                | - 12.30 | 42.9                | - 11.20 |
| 42.9   | - 9.63  | 50.6                | - 11.86 | 102.6               | - 11.81 | 48.3                | - 11.36 |
| 48.3   | - 8.98  | 62.1                | - 10.73 | 275.4               | - 7.28  | 94.2                | - 11.78 |
| 92.4   | - 5.25  | 68.0                | - 10.65 |                     |         | 102.3               | - 11.78 |
| 102.3  | - 5.29  | 102.0               | - 8.90  |                     |         | 102.3               | - 11.78 |
| 102.3  | - 5.42  | 293.1               | - 3.76  |                     |         | 293.1               | - 7.5   |
| 293.1  | - 0.9   |                     |         |                     |         |                     |         |

schreven, blijkt hierbij niet op te treden. De afhankelijkheid van  $e$  van de temperatuur en de concentratie is geheel analoog aan die voor het systeem  $Cu-Fe$ , en de negatieve maximum waarde is van dezelfde orde van grootte. Er bestaat echter een quantitatief verschil tussen de twee systemen voor zover het negatieve maximum in het systeem  $Au-Fe$  ten opzichte van het systeem  $Cu-Fe$  bij een bepaalde concentratie verplaatst is naar lagere temperaturen. Dit houdt misschien verband met het feit, dat de karakteristieke temperatuur van DEBIJE van  $Au$  lager is dan die van  $Cu$ .

De legeringen  $Au + 0.065$  at %  $Fe$  en  $Au + 0.19$  at %  $Fe$  vertonen dezelfde discontinuïteit in de thermo-electrische kracht per graad als  $Cu + 0.10$  at %  $Fe$  en  $Cu + 0.30$  at %  $Fe$  (vergel. fig. 7 en 8). Daar de electriche weerstand van laatstgenoemde draden een discontinuïteit opleverde bij het overgangspunt van Rose-metaal

en dus naar alle waarschijnlijkheid aan de aanwezigheid van dit metaal moet worden toegeschreven, behoeven we aan deze over-

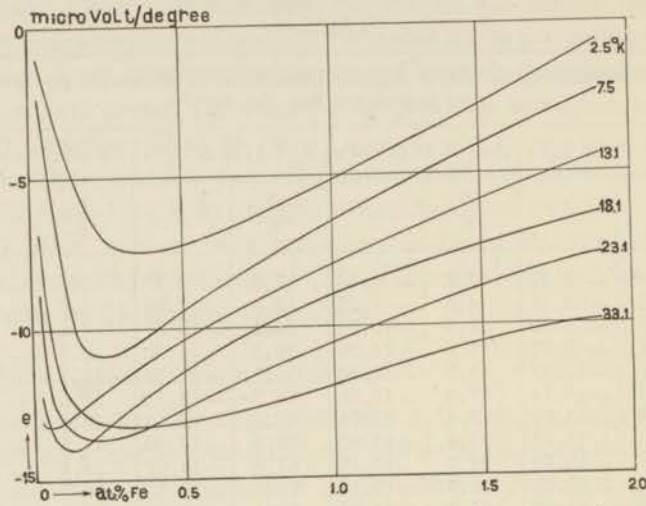


Fig. 9. Thermo-electrische kracht in microvolt per graad tegen zilvernormaal, van legeringen van *Au* met *Fe* als functie van de concentratie van *Fe*. De getallen geven aan de temperatuur der isothermen in °K.

eenstemming geen aandacht te besteden, daar ook eerstgenoemde discontinuïteit wel haar oorzaak zal vinden in de verontreiniging ten gevolge van Rose-metaal.

### § 3. *Au* met kleine hoeveelheden *Co*.

Uit de metingen welke in 1929 (3) uitgevoerd werden bij temperaturen gelegen tussen 85° K en 297° K met een legering van *Cu* + 0.09 at % *Co*, bleek dat *Co* evenals *Fe* een geschikt metaal is om met *Cu* een legering op te leveren met grote thermo-electrische krachten bij lage temperaturen. Dit werd de aanleiding tot het onderzoek van 5 *Co*—*Au*-legeringen, waarvan de samenstelling varieerde van 0.061 tot 6.71 at % *Co*. We hebben deze metingen voortgezet tot in het temperatuurgebied van vloeibaar helium, behalve voor *Au* + 6.71 at % *Co* welke we niet tot onze beschikking hadden en voor *Au* + 0.21 at % *Co* waarbij enkel de metingen in vloeibare waterstof herhaald zijn. De resultaten zijn verzameld in Tabel II, terwijl het gedrag bij temperaturen beneden 40° K boven-

dien is weergegeven door het temperatuurdiagram, fig. 10, en het concentratiediagram, fig. 11.

TABEL II.

| Thermo-electrische kracht tegen zilvernormaal in microvolt per graad voor legeringen van Au met Co. |        |                   |        |                   |        |                   |        |                   |        |
|---|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|
| Au + 0.061 at % Co  |        | Au + 0.21 at % Co |        | Au + 0.95 at % Co |        | Au + 2.11 at % Co |        | Au + 6.71 at % Co |        |
| T °K  | e      | T °K              | e      | T °K              | e      | T °K              | e      | T °K              | e      |
| 2.6   | -1.35  | 14.9              | -11.70 | 2.7               | -2.34  | 2.5               | -2.34  | 17.4              | -11.74 |
| 4.7   | -1.71  | 17.4              | -13.29 | 4.7               | -3.46  | 4.7               | -4.00  | 26.7              | -15.64 |
| 7.0   | -3.30  | 17.4              | -13.09 | 7.0               | -5.39  | 7.0               | -6.10  | 36.5              | -19.10 |
| 9.0   | -5.78  | 26.7              | -17.34 | 14.9              | -11.83 | 10.3              | -9.33  | 42.5              | -20.80 |
| 10.5  | -7.01  | 36.5              | -20.40 | 17.4              | -13.52 | 14.9              | -13.00 | 48.0              | -22.12 |
| 13.9  | -9.70  | 42.5              | -21.90 | 17.4              | -13.93 | 17.5              | -15.01 | 58.8              | -23.6  |
| 17.5  | -11.52 | 48.0              | -22.34 | 23.9              | -17.64 | 17.5              | -15.00 | 60.7              | -23.8  |
| 17.5  | -11.54 | 57.5              | -23.2  | 30.3              | -21.28 | 17.5              | -15.03 | 67.5              | -25.3  |
| 24.1  | -12.85 | 60.8              | -23.3  | 36.5              | -24.00 | 24.1              | -18.87 | 87.7              | -28.5  |
| 30.4  | -13.56 | 66.8              | -23.8  | 42.5              | -26.18 | 30.7              | -22.27 | 275.3             | -39.4  |
| 36.9  | -13.70 | 93.9              | -25.6  | 48.0              | -27.7  | 36.9              | -24.60 |                   |        |
| 42.9  | -13.97 | 275.3             | -19.4  | 56.8              | -28.7  | 42.9              | -27.1  |                   |        |
| 48.3  | -13.90 |                   |        | 62.1              | -29.8  | 48.3              | -28.3  |                   |        |
| 94.2  | -13.11 |                   |        | 68.3              | -30.9  | 94.2              | -37.8  |                   |        |
| 102.3   | -12.97 |                   |        | 102.3             | -35.8  | 102.3             | -38.1  |                   |        |
| 102.3   | -12.96 |                   |        | 275.3             | -37.1  | 102.3             | -37.8  |                   |        |
| 293.1   | -7.2   |                   |        |                   |        | 293.1             | -47.5  |                   |        |

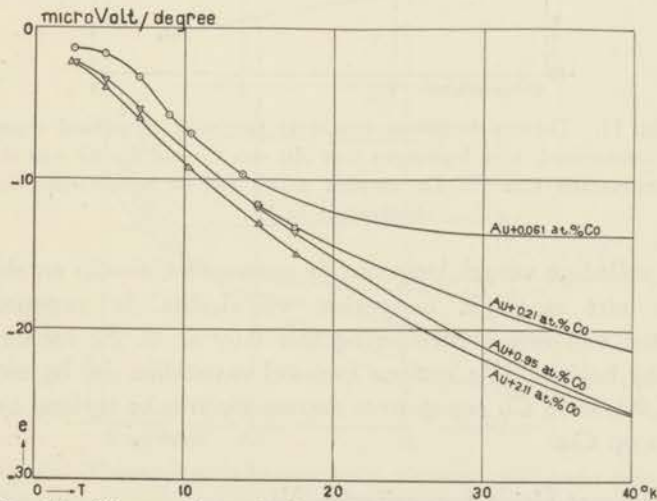


Fig. 10. Thermo-electrische kracht in microvolt per graad, tegen zilvernormaal.

Men kan hieruit concluderen, dat bij temperaturen hoger dan  $15^{\circ}\text{K}$ , men door toevoeging van *Co* aan *Au* legeringen met grotere thermo-electrische krachten verkrijgt, dan door toevoeging van dezelfde hoeveelheid *Fe*. Voor lagere temperaturen kan men een dergelijke algemene regel niet opstellen.

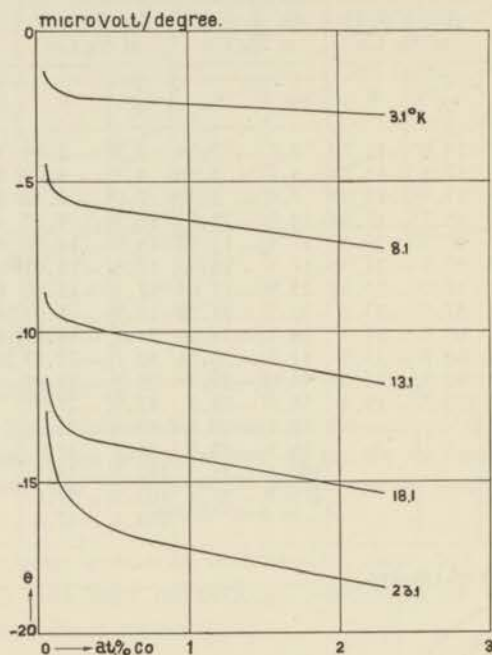


Fig. 11. Thermo-electrische kracht in microvolt per graad tegen zilvernormaal, van legeringen van *Au* met *Co* als functie van de concentratie van *Co*. De getallen geven aan de temperatuur der isothermen in  $^{\circ}\text{K}$ .

Een volledige vergelijking van de systemen *Cu—Co* en *Au—Co* is hier niet mogelijk, aangezien we slechts de experimentele resultaten van één koperlegering met 0.09 at % *Fe* tot onze beschikking hebben. We kunnen evenwel vaststellen dat bij ongeveer  $100^{\circ}\text{K}$  0.1 at % *Co* een grotere thermo-electrische invloed heeft op *Au* dan op *Cu*.

#### § 4. *Au* met kleine hoeveelheden *Ni*.

De metingen werden uitgevoerd met 3 legeringen, n.l.

$Au + 0.04$  at % Ni,  $Au + 0.18$  at % Ni en  $Au + 1.16$  at % Ni. De resultaten zijn weergegeven in Tabel III en in de figuren 12 en 13.

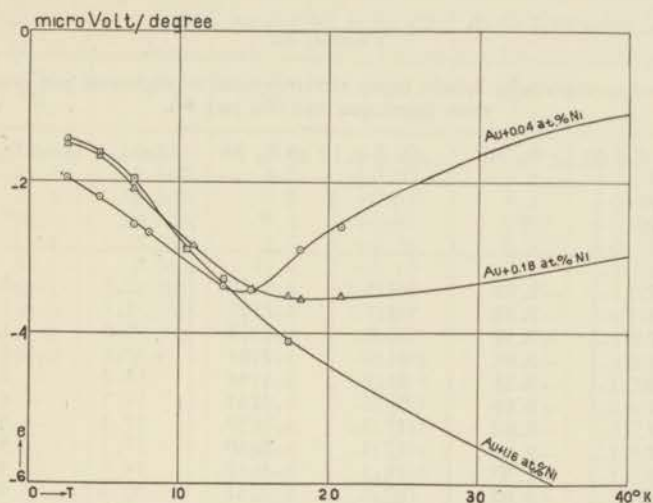


Fig 12. Thermo-electrische kracht in microvolt per graad, tegen zilvernormaal.

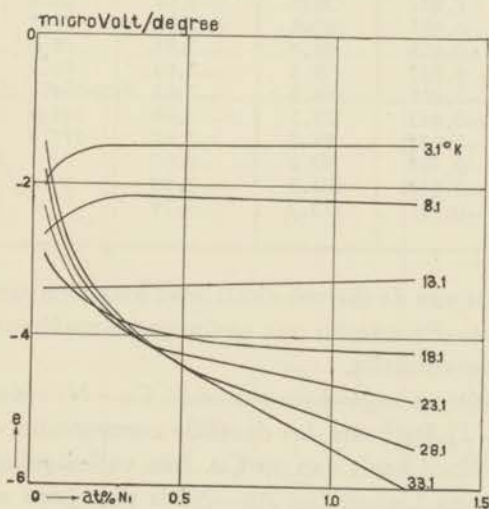


Fig. 13. Thermo-electrische kracht in microvolt per graad tegen zilvernormaal, van legeringen van  $Au$  met  $Ni$  als functie van de concentratie van  $Ni$ . De getallen geven aan de temperatuur der isothermen in  $^{\circ}K$ .

We zien, dat er bij lage temperaturen een negatief maximum optreedt in de thermo-electrische kracht van de legeringen  $Au + 0.04$  at %  $Ni$  en  $Au + 0.18$  at %  $Ni$ . Dit gedrag is volkomen

TABEL III.

| Thermo-electrische kracht tegen zilvernormaal in microvolt per graad voor legeringen van $Au$ met $Ni$ . |        |                       |       |                       |        |
|--|--------|-----------------------|-------|-----------------------|--------|
| $Au + 0.04$ at % $Ni$  |        | $Au + 0.18$ at % $Ni$ |       | $Au + 1.16$ at % $Ni$ |        |
| $T$<br>°K  | $e$    | $T$<br>°K             | $e$   | $T$<br>°K             | $e$    |
| 2.5  | -1.95  | 2.5                   | -1.50 | 2.5                   | -1.42  |
| 4.7  | -2.20  | 4.7                   | -1.66 | 4.7                   | -1.62  |
| 7.0  | -2.56  | 7.0                   | -2.10 | 9.0                   | -1.95  |
| 8.0  | -2.67  | 11.0                  | -2.84 | 10.5                  | -2.90  |
| 13.0   | -3.38  | 14.9                  | -3.44 | 13.0                  | -3.30  |
| 14.8   | -3.43  | 17.3                  | -3.53 | 17.3                  | -4.11  |
| 17.3   | -3.02  | 17.3                  | -3.59 | 17.3                  | -4.13  |
| 17.3   | -3.04  | 17.3                  | -3.60 | 17.3                  | -4.16  |
| 18.1   | -2.90  | 18.1                  | -3.57 | 24.0                  | -4.88  |
| 20.8   | -2.60  | 20.8                  | -3.52 | 30.3                  | -5.54  |
| 23.9   | -2.25  | 23.9                  | -3.53 | 42.7                  | -6.38  |
| 30.4   | -1.61  | 30.4                  | -3.31 | 47.2                  | -6.64  |
| 36.8   | -1.22  | 36.8                  | -3.08 | 58.9                  | -6.94  |
| 42.8   | -0.987 | 42.8                  | -2.95 | 67.8                  | -7.41  |
| 48.0   | -0.855 | 48.0                  | -2.84 | 79.0                  | -8.17  |
| 59.3   | -0.722 | 59.3                  | -2.66 | 86.2                  | -8.37  |
| 68.3   | -0.685 | 68.3                  | -2.64 | 94.1                  | -9.21  |
| 77.3   | -0.643 | 77.3                  | -2.66 | 102.6                 | -9.28  |
| 85.9   | -0.633 | 85.9                  | -2.67 | 275.4                 | -14.48 |
| 94.0   | -0.633 | 94.0                  | -2.80 |                       |        |
| 102.2  | -0.610 | 102.2                 | -2.80 |                       |        |
| 273.3  | -0.417 | 273.3                 | -3.24 |                       |        |

analoog aan dat van de thermo-electrische krachten van de systemen  $Au-Fe$  en  $Cu-Fe$  waarbij ook een negatief maximum optreedt bij de kleinste concentraties.

Een vergelijking met het systeem  $Cu-Ni$  (vergel. Comm. N<sup>o</sup>. 206*b*, fig. 2) leert ons dat dezelfde concentratie van  $Ni$  op  $Au$  een grotere invloed heeft dan op  $Cu$ . Een volledige analogie tussen de twee systemen  $Cu-Ni$  en  $Au-Ni$  is zeer goed mogelijk.

### § 5. $Au$ met kleine hoeveelheden $Mn$ , $Cr$ en $Ti$ .

Tenslotte moeten we vermelden de metingen over de thermo-

TABEL IV.

| Thermo-electrische kracht per graad tegen zilvernormaal |        |                        |        |                        |                    |
|---|--------|------------------------|--------|------------------------|--------------------|
| $Au + 0.2$ at $\% Ti$                                   |        | $Au + 3.65$ at $\% Cr$ |        | $Au + 2.08$ at $\% Mn$ |                    |
| $T$<br>$^{\circ}K$                                      | $e$    | $T$<br>$^{\circ}K$     | $e$    | $T$<br>$^{\circ}K$     | $e$                |
| 17.4  | -0.855 | 2.6                    | +1.00  | 2.5                    | +0.65              |
| 24.7  | -0.883 | 4.7                    | +0.97  | 3.0                    | +0.59              |
| 31.3  | -0.807 | 5.5                    | +0.85  | 4.5                    | +0.36              |
| 38.3  | -0.756 | 6.5                    | +0.61  | 5.5                    | +0.27              |
| 45.8  | -0.633 | 7.5                    | +0.36  | 6.5                    | +0.18              |
| 50.6  | -0.562 | 10.8                   | -0.10  | 17.3                   | -1.23 <sup>5</sup> |
| 62.1  | -0.361 | 13.5                   | -0.24  | 17.3                   | -1.25              |
| 68.0  | -0.251 | 15.1                   | -0.34  | 23.9                   | -1.59              |
| 102.0   | +0.236 | 17.4                   | -0.47  | 30.4                   | -1.76 <sup>5</sup> |
| 295.0   | +1.97  | 17.4                   | -0.508 | 36.8                   | -1.86 <sup>5</sup> |
|   |        | 17.4                   | -0.503 | 42.8                   | -1.88              |
|   |        | 24.7                   | -0.917 | 48.0                   | -1.85 <sup>5</sup> |
|   |        | 31.3                   | -1.243 | 59.3                   | -1.71              |
|   |        | 38.3                   | -1.594 | 68.3                   | -1.65              |
|   |        | 45.8                   | -1.916 | 77.3                   | -1.54              |
|   |        | 50.6                   | -2.10  | 85.9                   | -1.48              |
|   |        | 62.1                   | -2.48  | 94.0                   | -1.45              |
|   |        | 68.0                   | -2.75  | 102.2                  | -1.24              |
|   |        | 102.0                  | -3.77  | 275.3                  | -0.09              |
|   |        | 295.0                  | -8.42  |                        |                    |

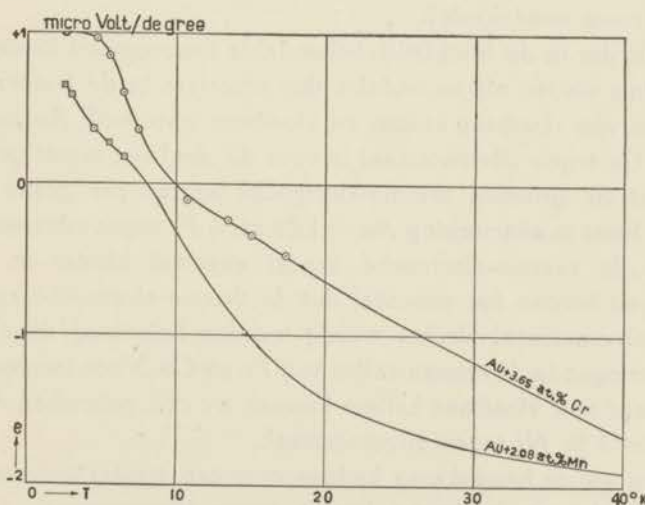


Fig. 14. Thermo-electrische kracht in microvolt per graad, tegen zilvernormaal.

electriche krachten van enige legeringen van *Au* met *Mn*, *Cr* en *Ti*. Deze metalen zijn n.l. evenals *Fe*, *Co* en *Ni* in de overgangsgroep van de vierde periode van het periodiek systeem gelegen. Van de legering *Au* + 0.2 at % *Ti* ontbreken experimentele gegevens bij temperaturen bereikbaar met vloeibaar helium. De resultaten zijn verzameld in Tabel IV, terwijl de gegevens voor *Au* + 3.65 at % *Cr* en *Au* + 2.08 at % *Mn* beneden 40° K bovendien zijn weergegeven door fig. 14.

Deze legeringen vertonen tegen zilvernormaal niet zulke grote thermo-electrische krachten als de legeringen van *Au* met *Fe* en *Co*. Opmerkelijk is de tekenverandering welke voor *Au* + 3.65 at % *Cr* en *Au* + 2.08 at % *Mn* ongeveer bij 9° K en voor *Au* + 0.2 at % *Ti* ongeveer bij 86° K optreedt.

#### § 6. *Conclusies.*

In het algemeen kan men zeggen, dat het door ons gevonden gedrag der thermo-electrische kracht voldoet aan de eisen door het warmtetheorema van NERNST gesteld. De overeenkomst is zelfs zeer goed voor de *Au*—*Co* en enkele der *Au*—*Fe*-legeringen. Voor de legeringen van *Au* met *Cr* en *Mn* is een onderzoek bij nog lagere temperaturen noodzakelijk.

Enkele der in dit hoofdstuk behandelde thermoparen kunnen een toepassing vinden als secundaire thermometers in de temperatuurgebieden van vloeibaar helium en vloeibare waterstof. *Au* met 1 % of 2 % *Co* tegen zilvernormaal is voor dit doel het meest geschikt, daar het de grootste thermo-electrische kracht per graad heeft. Verder komt in aanmerking *Au* + 1.89 at % *Fe* tegen zilvernormaal, waarbij de thermo-electrische kracht evenwel kleiner is. Beide legeringen hebben het voordeel dat de thermo-electrische krachten tegen zilvernormaal slechts weinig worden beïnvloed door kleine veranderingen in de concentraties van *Fe* en *Co*. Voor temperaturen bereikbaar met vloeibaar helium kunnen we ook gebruiken *Au* met 0.1 % tot 1 % *Ni* tegen zilvernormaal.

Indien we de beschikking hadden over een metaal met een grote positieve thermo-electrische kracht tegen zilvernormaal, zou het aanbevelenswaardig zijn om dit metaal bij toepassing van boven-



genoemde thermo-paren in de thermometrie te gebruiken in plaats van de zilvernormaal. Daar echter alle metalen welke in dit hoofdstuk en in Comm. N<sup>o</sup>. 217e behandeld zijn, negatieve of zeer kleine positieve thermo-electrische krachten tegen zilvernormaal vertonen, heeft het geen zin de door ons gebruikte normaal door een andere te vervangen.

---

## HOOFDSTUK IV.

### De thermo-electrische eigenschappen van supergeleiders.

#### A. Overzicht.

##### § 1. Inleiding.

De eerste onderzoekingen betreffende de thermo-electrische eigenschappen der supergeleiders beperkten zich tot het bepalen van de thermo-electrische krachten, optredende in een thermo-paar waarvan beide metalen zich geheel in de supergeleidende toestand bevinden. Op grond van zijn metingen besloot MEISSNER (25), dat genoemde krachten in het geheel niet optreden. Hij bepaalde n.l. de thermo-electromotorische kracht in een thermo-paar bestaande uit de metalen lood en tin tussen de temperaturen  $1.3^\circ \text{K}$  en  $3.8^\circ \text{K}$  en vond hiervoor in verband met de meetnauwkeurigheid een bovenste grens van  $5 \times 10^{-8} \text{V}$  welke overeenkomt met een thermo-electrische kracht van  $2 \times 10^{-8} \text{V/graad}$ . Tot dezelfde conclusie kwamen BURTON, TARR en WILHELM (26) en STEINER en GRASSMANN (27), die gebruik maakten van een supergeleidende galvanometer en zodoende in staat waren de afwezigheid van een thermo-electrische stroom in een geheel supergeleidende keten te constateren. Uit laatstgenoemde experimenten werd een bovenste grens van  $5 \times 10^{-14} \text{V/graad}$  voor lood tegen tin en van  $3 \times 10^{-15} \text{V/graad}$  voor tin tegen indium afgeleid.

Wegens  $\sigma_A - \sigma_B = T \frac{d e_{A,B}}{dT}$  moet uit het nul zijn van  $e_{A,B}$  bij een bepaalde temperatuur tot de gelijkheid van de Thomsoncoëfficiënten van alle supergeleidende metalen worden besloten. Mede in verband met het warmtetheorema van NERNST, ligt het voor de hand om aan te nemen, dat de Thomsoncoëfficiënt van een metaal in de supergeleidende toestand gelijk aan nul is. Deze aanname wordt bevestigd door experimenten van DAUNT en MENDELSSOHN (28) die constateerden dat persisterende stromen in een supergeleidende ring, waarin een temperatuurverval bestaat, geen warmte ontwikkelen

overeenkomende met een Thomsoncoëfficiënt groter dan  $4 \times 10^{-10}$  Joules/Coulomb. graad.

BORELIUS, KEESOM, JOHANSSON en LINDE (6) bepaalden de thermo-electrische krachten van een supergeleider tegen een niet-supergeleider, n.l. van lood tegen zilvernormaal. De metingen werden ook uitgevoerd bij temperaturen boven  $7.2^\circ \text{K}$  waarbij het lood in de niet-supergeleidende toestand verkeerde. Deze metingen konden als volgt geïnterpreteerd worden. De thermo-electromotorische kracht, noch de thermo-electrische kracht per graad ondergaat bij het passeren van het normale sprongpunt een discontinue verandering. De afgeleide van deze laatste grootheid naar de temperatuur echter, vertoont bij het overgangspunt in een betrekkelijk klein temperatuurgebied een sterke verandering, welke een discontinue verandering bij genoemde temperatuur zeer aannemelijk maakt. De metingen waarover in dit hoofdstuk gehandeld wordt (29), hadden ten doel dit gedrag nader te onderzoeken alsmede de invloed van een magnetisch veld na te gaan.

## § 2. *Beschrijving van de voornaamste kenmerken van de supergeleidende toestand.*

Daar de theoretische behandeling van de supergeleiding zich nog in een beginstadium bevindt en het gebied der thermo-electrische verschijnselen nog in het geheel niet heeft aangeroerd, kunnen we er ons slechts toe bepalen deze verschijnselen te vergelijken met de resultaten op ander gebied gevonden. Het zou ons evenwel te voeren een volledig overzicht te geven van hetgeen theorie en experiment ons omtrent de supergeleiding hebben geleerd. We willen slechts de voornaamste kenmerken opsommen om daarna de calorische eigenschappen nader toe te lichten.

Het is gebleken, dat de electriche weerstand van de meeste metalen sterk afneemt bij afkoeling. Bij temperaturen bereikbaar met vloeibaar helium is deze afname niet zo groot meer en wanneer we de temperatuur laten naderen tot het absolute nulpunt, nadert de weerstand tot een grenswaarde, de restweerstand genaamd. Bij een metaal dat bij deze lage temperaturen supergeleidend wordt, zal de weerstand bij overgang van de normale naar de supergeleidende toestand variëren van een waarde  $w_n(T_0)$ , welke weinig van de

restweerstand verschilt, tot een waarde welke niet meer van nul is te onderscheiden.

In een longitudinaal magneetveld  $H_k$ , d.i. een magneetveld waarvan de richting samenvalt met de stroomrichting in de weerstand, zal de supergeleidende toestand eerst bij een lagere temperatuur optreden. De overgang bij constant magneetveld van de ene toestand naar de andere, zal bij een polykristallijnen draad plaats vinden in een temperatuurgebied van ongeveer  $0.03^\circ$ . Bij eenkristallen is dit overgangsggebied veel kleiner, zodat men hier vaak met recht van een sprongpunt kan spreken. Daar gebleken is, dat slechts de bovenste grens van het overgangsggebied karakteristiek is voor de overgang tussen beide toestanden, definieert men  $H_k$  voor zekere temperatuur  $T$  als de kleinste waarde van het magneetveld waarbij de elektrische weerstand de waarde  $w_n(T)$  aanneemt, d.i. de waarde, die men verkrijgt door extrapolatie der weerstand-temperatuurkromme tot de temperatuur  $T$ . De kromme welke  $H_k$  voorstelt als functie van de temperatuur is in eerste benadering een parabool en kan worden voorgesteld door  $H_k = a(T_0^2 - T^2)$ , waarin  $a$  een constante voorstelt en  $T_0$  de overgangstemperatuur in een magneetveld  $H_0 = 0$ , het zgn. normale sprongpunt.

Over de verstoring van de supergeleiding door het magneetveld, veroorzaakt door de meetstroom in de draad, willen we thans niet spreken, omdat ze bij de in dit hoofdstuk beschreven experimenten geen rol speelt. De hierbij optredende meetstroom was steeds kleiner dan  $10^{-8}$  Amp.

Bij de verstoring van de supergeleidende toestand in een transversaal magneetveld, zal de weerstand van een cilindervormige draad reeds in een veld veel kleiner dan  $H_k$  beginnen terug te keren, om eerst bij een veld  $H = H_k$  de waarde  $w_n(T)$  aan te nemen. Het is mogelijk van dit gedrag een bevredigende verklaring te geven (30). Daar we een supergeleider moeten opvatten als een ideale geleider, zal een uitwendig magneetveld, dat men laat ontstaan nadat de geleider is afgekoeld tot een temperatuur beneden het normale sprongpunt niet in de geleider kunnen doordringen tengevolge van de aan haar oppervlakte optredende persisterende stromen. Hierdoor zal ook de homogeniteit van het magneetveld buiten de geleider worden verstoord. Voor het geval van een on-eindig lange supergeleidende cylinder welke zich in een transversaal

magneetveld van de sterkte  $H$  bevindt (zie fig. 15) zal de veldsterkte in de punten  $B$  en  $D$   $2H$  bedragen. Indien we aannemen, dat bij zekere temperatuur de weerstand een meetbare waarde verkrijgt, wanneer ergens aan het oppervlak van de geleider de tangentiële component van de magnetische veldsterkte de waarde  $H_k$  bereikt heeft, is hiermede het gedrag van de weerstand in een transversaal magneetveld kwalitatief verklaard.

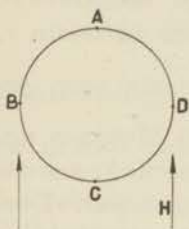


Fig. 15.

Dergelijke overgangsverschijnselen zullen optreden in alle gevallen, dat de supergeleider niet de vorm heeft van een langgerekte omwentelings-

ellipsoïde of een lange cylinder waarvan de as evenwijdig loopt met de richting van het magnetisch veld. Het behoeft hierbij geen betoog, dat de vorm van de geleider niet alleen van invloed is op de elektrische weerstand, doch op alle eigenschappen welke bij overgang van de normale naar de supergeleidende toestand verandering ondergaan. Daar in ons geval de draden gemonteerd zijn evenwijdig aan de richting van het veld en bij een lengte van 12 cm in geen enkel geval een grotere diameter dan 1 mm hadden, mogen wij bij onze onderzoekingen de overgangsverschijnselen buiten beschouwing laten.

Wanneer dus een supergeleider in een magnetisch veld  $H$  gebracht wordt, zonder dat hierbij de supergeleiding wordt verstoord, zal  $B$ , de magnetische inductie, overal binnen deze supergeleider  $= 0$  moeten zijn. Bij de overgang van de supergeleidende naar de normale toestand door verwarming in het constant magneetveld  $H$ , verandert de waarde van  $B$  van 0 tot  $\mu H$ , waarbij we zonder grote verwaarlozing  $\mu = 1$  mogen stellen. Proeven van MEISSNER en zijn medewerkers (31; 32; 33) brachten aan het licht, dat deze verandering, wat de magnetische inductie betreft, ook omkeerbaar is, zodat we de betrekking  $B = 0$  als karakteristiek voor de supergeleidende toestand mogen beschouwen.

Met het onderzoek van de calorimetrische eigenschappen van supergeleidende metalen is een begin gemaakt door KEESOM, ANDREWS en VAN DEN ENDE (34; 35), die de specifieke warmte van lood gemeten hebben tot temperaturen bereikbaar met vloeibaar helium. Bij het normale sprongpunt der supergeleiding bleek evenwel

binnen de grenzen der meetnauwkeurigheid niets bijzonders op te treden. De gevonden waarden bleken vrij goed overeen te stemmen met de door DEBIJE (36) afgeleide wet voor de specifieke warmte van het atoomrooster. Deze is n.l. bij zeer lage temperaturen ( $T < \theta_D$ ) voor alle metalen voor te stellen door een constante  $\times \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$ . De grootte  $\theta_D$  stelt een materiaalconstante voor, genaamd de karakteristieke temperatuur van DEBIJE. Metingen uitgevoerd met tin (37) brachten een anomalie in de specifieke warmte aan het licht, optredende bij de overgangstemperatuur. Deze metingen werden later onder betere omstandigheden herhaald en voortgezet met andere metalen door KEESOM en KOK (38), waarbij tevens de invloed van een magneetveld werd nagegaan. Om hierbij het overgangstemperatuurgebied zo klein mogelijk te maken, werd bij de latere onderzoeken van KEESOM en VAN LAER (39) aan het metaalblok de vorm gegeven van een langgerekte omwentelings-ellipsoïde, waarvan de as gericht was volgens de magnetische krachtlijnen.

We kunnen het aldus gevonden gedrag als volgt samenvatten:

Bij overgang van de normale naar de supergeleidende toestand in een magneetveld 0 treedt geen ontwikkeling van latente warmte op, doch slechts een sprong in de specifieke warmte. Hierbij is  $c_s$ , de specifieke warmte in de supergeleidende toestand, groter dan  $c_n$ , de specifieke warmte in de normale toestand. Bij de overgang in een magneetveld treedt bij de verlaagde overgangstemperatuur behalve genoemde anomalie nog een warmteontwikkeling op. Door verlaging van de sprongpuntstemperatuur, tengevolge van verhoging van het magneetveld, wordt het verschil  $\Delta c = c_s - c_n$  steeds kleiner, om bij zeer lage temperaturen negatief te worden. Het spreekt vanzelf, dat bij nadering tot het absolute nulpunt deze grootte volgens het warmtetheorema van NERNST tot nul moet naderen.

De overgang in een magneetveld 0 vertoont grote overeenkomst met de bij helium gevonden overgang tussen vloeistofphase I en vloeistofphase II (40) en moet ook als een phaseovergang van de 2de orde beschouwd worden (41; 42). De voor deze overgangen afgeleide thermodynamische betrekking is een analogon van de vergelijking van CLAPEYRON-CLAUSIUS voor phaseovergangen van de 1ste orde. RUTGERS (43) specialiseerde deze betrekking voor de

overgang van de normale naar de supergeleidende toestand van een metaal en vond:

$$\Delta c_{T_0} = \frac{V T_0}{4\pi} \left( \frac{dH_k}{dT} \right)_{T_0}^2.$$

Hierin stelt  $\Delta c_{T_0}$  de sprong in de specifieke warmte voor (berekend per gramatoom),  $\left( \frac{dH_k}{dT} \right)_{T_0}$  de helling van de overgangslijn en  $V$  het volume van 1 gramatoom, waarbij  $T = T_0$  genomen wordt.

De thermodynamische theorie der supergeleiding is later verder uitgewerkt door GORTER (44; 45; 46) en CASIMIR (47; 48), KEESOM (49) en RUTGERS (50). Zij maakten in hun beschouwingen gebruik van het kringproces van GORTER (zie fig. 16), n.l. afkoeling

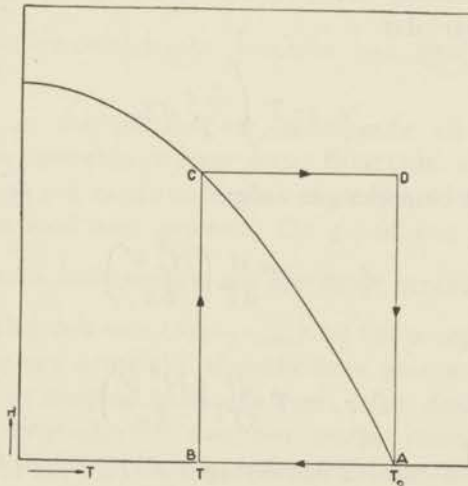


Fig. 16. Kringproces van GORTER.

van  $T_0$  tot  $T$ , een magneetveld laten ontstaan van de sterkte  $H_k$  behorende bij de temperatuur  $T$ , daarna verwarming tot de temperatuur  $T_0$  om tenslotte het magneetveld weer uit te schakelen. Hierbij werd de totale warmteontwikkeling in het punt C (verondersteld dat hier inderdaad een scherpe overgang plaats vindt) aanvankelijk niet reversibel gedacht. Indien namelijk de in het metaal ontstane persisterende stromen uitsterven, doordat zij weer-

stand krijgen te overwinnen, dan zal dit gepaard gaan met de ontwikkeling van niet-reversibele Joule-warmte. Daar echter de resultaten der calorimetrische experimenten, ook wat de warmte-ontwikkeling betreft, op een volledige reversibiliteit wijzen, heeft men de opvattingen over het uitsterven der persisterende stromen moeten herzien en is men gedwongen aan te nemen, dat deze door de inductie van het binnendringend magneetveld vernietigd worden.

De toepassing der 1ste hoofdwet op het kringproces, leert dat de latente overgangswarmte berekend per gramatoom gegeven wordt door de betrekking

$$r_T = \int_T^{T_0} \Delta c \cdot dT - \frac{H_k^2 V}{8\pi}$$

terwijl de toepassing der 2de hoofdwet onder aanname van de reversibiliteit leert dat

$$r_T = T \int_T^{T_0} \frac{\Delta c}{T} dT.$$

Uit deze beide betrekkingen volgt:

$$r_T = -T \frac{d}{dT} \left( \frac{H_k^2 V}{8\pi} \right)$$

en

$$\Delta c_T = T \frac{d^2}{dT^2} \left( \frac{H_k^2 V}{8\pi} \right).$$

Substitueert men in deze betrekking  $T = T_0$  (dus tevens  $H_k = 0$ ) dan volgt hieruit de vergelijking van RUTGERS.

Tenslotte moeten we nog vermelden, dat de warmtegeleiding van een metaal ook verandering ondergaat bij overgang van de normale naar de supergeleidende toestand. De onderzoekingen van DE HAAS en BREMMER (51) op dit gebied, kunnen als volgt worden samengevat. De warmteweerstand vertoont bij het normale sprongpunt een zeer kleine sprong en waarschijnlijk ook een verandering in helling. De warmteweerstand, gemeten in een magneetveld groter dan de kritische veldsterkte  $H_k$ , behorende bij die temperatuur is



kleiner dan de warmte weerstand in een magneetveld  $H_0 = 0$ . Het verschil beider grootheden, dat zeer klein is voor temperaturen niet ver beneden het normale sprongpunt gelegen, neemt bij lagere temperaturen toe om bij de laagste temperaturen waarbij de metingen verricht zijn weer iets af te nemen. Bij lood bleek de warmte weerstand ook boven het normale sprongpunt aanzienlijk door een magneetveld beïnvloed te worden. Deze invloed welke tot  $2^\circ$  boven  $T_0$  nog merkbaar is, treedt ook op bij de thermo-electrische eigenschappen en is in zekere zin een aanwijzing voor het bij lagere temperatuur optredende verschijnsel der supergeleiding.

B. Thermo-electromotorische krachten van een supergeleider tegen een ander metaal en hun afhankelijkheid van een magnetisch veld.

§ 3. Thermo-electromotorische krachten van lood tegen zilver-normaal.

Hoewel de in dit thermo-paar optredende electromotorische krachten reeds gemeten waren door BORELIUS en zijn medewerkers (6), was een nader onderzoek in de buurt van het normale sprongpunt van lood zeer gewenst. Op grond van hun metingen besloten genoemde onderzoekers tot een snelle verandering van  $\frac{de}{dT}$  en dientengevolge ook van  $(\sigma_{Pb} - \sigma_{norm.})$  bij het overgangspunt van lood. Daar men een dergelijke anomalie voor geen ander metaal in combinatie met de normaal gevonden heeft, is het duidelijk dat deze moet worden toegeschreven aan een sterke verandering in de Thomson-coëfficiënt van Pb. De beantwoording van de vraag of deze verandering werkelijk discontinu is, zoals door BORELIUS verondersteld wordt, vereist echter nader onderzoek. Daar het overgangspunt in een magneetveld naar lagere temperaturen verschuift en waarschijnlijk ook de hiermee samenhangende anomalie in de thermo-electrische verschijnselen, was het interessant de metingen ook uit te voeren in een longitudinaal magneetveld.

Bij onze metingen werd de koudste contactplaats voortdurend op  $4.22^\circ$  K gehouden, terwijl de warmste contactplaats achtereenvolgens op verschillende temperaturen gebracht werd, waarvan de

hoogste  $9.71^{\circ}\text{K}$  bedroeg. Daar deze contactplaats door Wood's metaal verontreinigd was, kunnen we weinig waarde toekennen aan de absolute grootte van de verkregen thermo-electromotorische krachten. Deze zijn aanzienlijk groter dan de door BORELIUS gevonden. In de buurt van het normale sprongpunt van lood hebben we enige punten meer gemeten dan het geval was bij de vorige onderzoeken. De resultaten voorgesteld door fig. 17 bevestigen

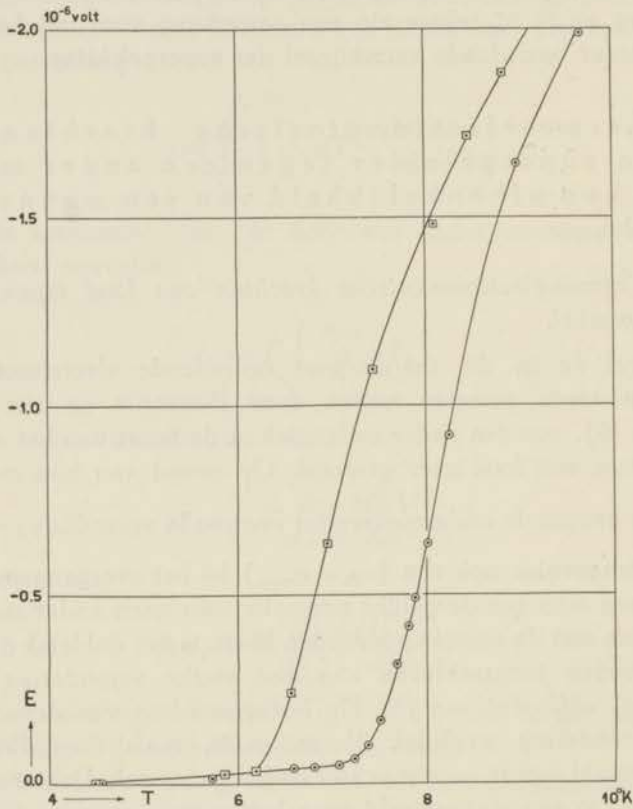


Fig. 17. Thermo-electromotorische kracht van lood tegen zilvernormaal.

○ Zonder magneetveld.

◻ In een magneetveld van 247 gauss.

de aanname, dat de thermo-electrische kracht per graad ( $e$ ) continu is bij het normale overgangspunt. Zij kunnen echter ook geen uit-

spraak doen omtrent de vraag of  $\frac{de}{dT}$  bij het overgangspunt al dan niet discontinu verandert; wel wordt door deze metingen aanzienlijk de waarschijnlijkheid vergroot, dat de aanname van BORELIUS in overeenstemming is met de werkelijkheid. We zullen daarom eenvoudigheidshalve aannemen, dat onze resultaten wijzen op een discontinue verandering van  $\frac{de}{dT}$  bij het overgangspunt. We zijn van mening dat de verandering in de thermo-electromotorische kracht, tengevolge van de aanwezigheid van Wood's metaal op ongewenste plaatsen, niet van invloed is op het karakteristieke gedrag bij het normale sprongpunt van lood.

In een magneetveld van 247 gauss zal het overgangspunt der supergeleiding  $1.1^\circ$  à  $1.2^\circ$  worden verlaagd. Beneden het verplaatste overgangspunt blijkt de thermo-electromotorische kracht niet door het magneetveld beïnvloed te zijn. De kromme welke  $E$  voorstelt als functie van  $T$  boven het verplaatste sprongpunt, kan uit de overeenkomstige kromme voor een magneetveld  $H_0 = 0$  worden afgeleid door deze evenwijdig te verschuiven over een afstand van  $1.08^\circ$  C langs het gedeelte behorende bij de supergeleidende toestand.

We kunnen uit deze metingen niet concluderen, dat de thermo-electrische kracht ook in een magneetveld geen sprong bij het overgangspunt vertoont, daar we niet de beschikking hebben over een voldoende aantal meetpunten om deze conclusie te rechtvaardigen.

#### § 4. *Thermo-electromotorische krachten van lood tegen tin.*

De thermo-electrische eigenschappen van lood werden nader bestudeerd door meting van de thermo-electromotorische krachten van lood Kahlbaum tegen tin Kahlbaum in een magneetveld  $H_0 = 0$  en in de magneetvelden van 227 en van 416 gauss. Met het oog op grotere nauwkeurigheid werd gebruik gemaakt van 6 thermo-paren in serie. Op deze wijze kon een thermo-electromotorische kracht van  $2 \times 10^{-9}$  V per thermo-paar worden gemeten. Dikoudste contactplaats werd wederom op de temperatuur van  $4.22^\circ$  K gehouden. De resultaten zijn weergegeven door fig. 18.

Qualitatief werd een zelfde gedrag gevonden als voor lood ge-

meten tegen zilvernormaal. De thermo-electromotorische krachten waren echter veel kleiner. We schrijven dit feit toe aan de om-

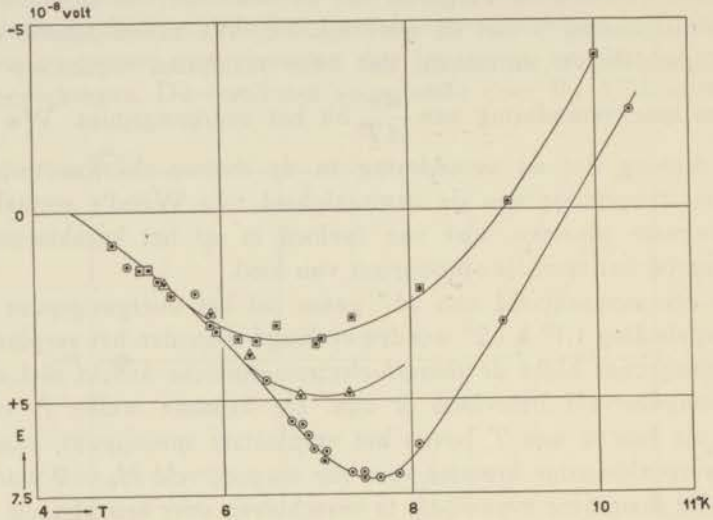


Fig. 18. Thermo-electromotorische krachten van lood tegen tin (per thermo-paar).

- Zonder magneetveld.
- △ In een magneetveld van 227 gauss.
- In een magneetveld van 416 gauss.

standigheid, dat de thermo-electromotorische krachten niet langer door Wood's metaal beïnvloed werden. Uit deze figuur blijkt, dat de kromme welke  $E$  voorstelt als functie van  $T$ , in een magneetveld wordt verschoven ten opzichte van dezelfde kromme voor een magneetveld  $H_0 = 0$ , terwijl de vorm van de kromme enigszins verandert. Beneden de verlaagde overgangstemperatuur wordt deze kromme weer niet gewijzigd.

Fig. 19, (welke uit fig. 18 afgeleid is) en tabel V geven de thermo-electrische kracht per graad weer als functie van de absolute temperatuur. In deze tabel zijn ook de thermo-electrische krachten in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof opgenomen. Fig. 19 wijst op een discontinue verandering van  $\frac{de}{dT}$  bij het overgangspunt van lood, ook voor het geval dat de metingen werden uitgevoerd in

een magneetveld;  $e$  blijkt echter in beide gevallen continu te zijn.

Verrassend is het resultaat dat  $e$  ook boven het normale overgangspunt afhankelijk is van het magnetisch veld. Deze invloed is nog merkbaar bij een temperatuur van  $9^\circ\text{K}$ .

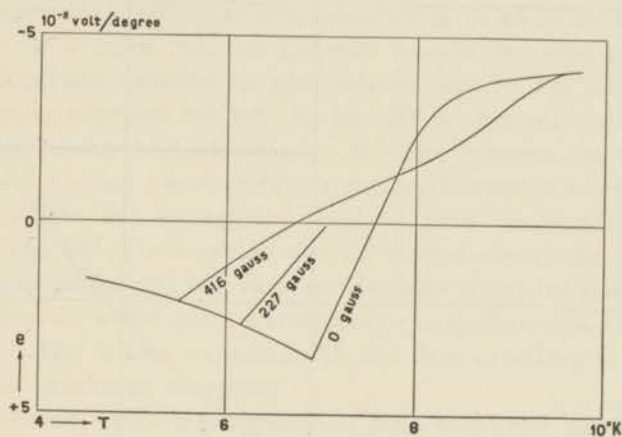


Fig. 19. Thermo-electrische kracht per graad van lood tegen tin.

TABEL V.

| Thermo-electrische kracht van lood tegen tin in $10^{-8}$ V/graad. |               |                 |                 |
|--|---------------|-----------------|-----------------|
| $T$ in $^\circ\text{K}$  | $H = 0$ gauss | $H = 227$ gauss | $H = 416$ gauss |
| 4.5  | + 1.45        |                 | + 1.45          |
| 5.0  | + 1.70        | + 1.70          | + 1.70          |
| 5.5  | + 2.00        | + 2.00          | + 2.00          |
| 6.0  | + 2.50        | + 2.50          | + 1.10          |
| 6.5  | + 3.10        | + 1.65          | + 0.00          |
| 7.0  | + 2.75        | + 0.00          | - 0.45          |
| 7.5  | + 0.30        |                 | - 1.00          |
| 8.0  | - 2.45        |                 | - 1.60          |
| 8.5  | - 3.65        |                 | - 2.30          |
| 9.0  | - 4.00        |                 | - 3.25          |
| 9.5  | - 4.05        |                 | - 4.05          |
| 10.0   | - 4.20        |                 | - 4.20          |
| 12.0   | - 4.90        |                 |                 |
| 14.5   | - 6.50        |                 |                 |
| 17.0   | - 9.20        |                 |                 |
| 20.0   | - 13.35       |                 |                 |

§ 5. *Thermo-electromotorische krachten van indium tegen lood.*

De metingen werden uitgevoerd met 4 thermo-paren in serie, bestaande uit indium geleverd door Hilger en lood Kahlbaum.

De resultaten zijn weergegeven door fig. 20. De krommen stellen

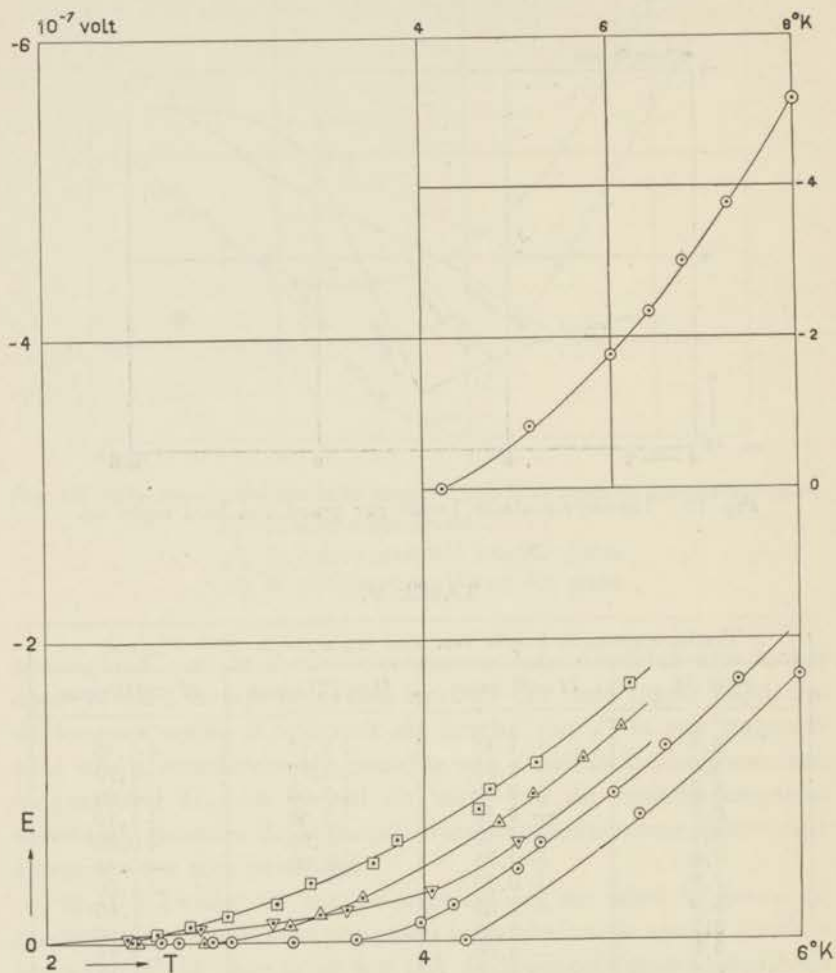


Fig. 20. Thermo-electromotorische krachten van indium tegen lood (per thermo-paar).

- Zonder magneetveld.
- △ In een magneetveld van 98.2 gauss.
- In een magneetveld van 160.6 gauss.
- ▽ In een magneetveld van 239.9 gauss.

de gevonden thermo-electromotorische krachten als functie van de absolute temperatuur voor. De metingen zonder magnetisch veld waren verdeeld over 2 meetseries, waarbij de temperatuur van de koudste contactplaats resp. op de temperatuur van  $4.22^\circ \text{K}$  en van  $2.00^\circ \text{K}$  werd gehouden. Het spreekt vanzelf dat de krommen voor deze beide series evenwijdig lopen.

Eerstgenoemde serie was voortgezet tot  $8^\circ \text{K}$  en bestaat dientengevolge uit 2 delen, n.l. een gedeelte waarbij het lood zich in de supergeleidende toestand en een gedeelte waarbij het lood zich in de normale toestand bevindt. In fig. 20 is evenwel niets van de overgang tussen beide toestanden te zien, hetgeen we trouwens nauwelijks konden verwachten als we beschouwen de verandering van  $de/dT$  bij het sprongpunt van lood zoals we deze uit fig. 18 hebben afgeleid. De waarden van de thermo-electrische kracht in het temperatuurgebied van vaste en vloeibare waterstof zijn evenwel kleiner dan die welke men verkrijgt door extrapolatie van de kromme in fig. 21. Het is zeer waarschijnlijk, dat deze afwijking in verband staat met genoemde overgang.

De kromme welke laatstgenoemde serie weergeeft bestaat eveneens uit 2 gedeelten, n.l. een deel waarbij beide metalen supergeleidend zijn, terwijl bij het overblijvende deel alleen lood supergeleidend is. Dit is tevens het geval bij de krommen welke de metingen voorstellen in de magnetische velden van 98.2 en 160.6 gauss. Ook hierbij werd de koudste contactplaats geregeld op  $2^\circ \text{K}$  gehouden. Bij temperaturen waarbij beide metalen in de supergeleidende toestand zijn, werden geen thermo-electromotorische krachten gevonden groter dan  $3 \times 10^{-9} \text{V}$  (overeenkomende met een thermo-electrische kracht van  $2 \times 10^{-9} \text{V/graad}$ ). Dit is in overeenstemming met de resultaten in § 1 van dit hoofdstuk besproken. De conclusie welke MEISSNER (25) hieruit getrokken heeft, n.l. dat tussen 2 supergeleiders geen thermo-electromotorische krachten zullen optreden, blijkt ook juist te zijn voor het geval dat het thermopaar zich in een magnetisch veld bevindt (kleiner dan de drempelwaarden voor beide metalen). Dit volgt uit onze metingen in een magneetveld van 98.2 gauss.

De krommen welke  $E$  voorstellen als functie van  $T$  in verschillende magneetvelden, kunnen worden afgeleid uit de kromme voor een magneetveld  $H_0 = 0$  door deze evenwijdig met zichzelf naar

lagere temperatuur te verschuiven over een afstand, welke overeenkomt met de verandering van de overgangstemperatuur in een magnetisch veld.

Fig. 21 welke afgeleid is uit fig. 20, en Tabel VI geven de thermo-electrische kracht als functie van de temperatuur weer.

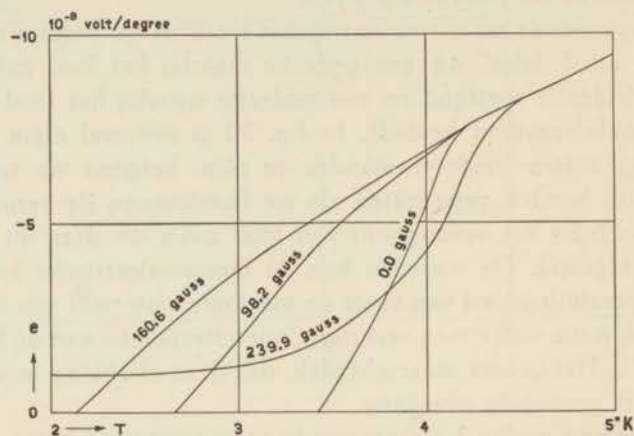


Fig. 21. Thermo-electrische kracht per graad van indium tegen lood.

TABEL VI.

| Thermo electricische kracht van indium tegen lood in $10^{-8}$ V/graad. |             |                |                 |                 |
|---|-------------|----------------|-----------------|-----------------|
| T in °K   | H = 0 gauss | H = 98.2 gauss | H = 160.6 gauss | H = 239.9 gauss |
| 2.25  | 0.0         | 0.0            | -0.5            | -1.0            |
| 2.50  | 0.0         | 0.0            | -1.8            | -1.0            |
| 2.75  | 0.0         | -0.5           | -3.0            |                 |
| 3.00  | 0.0         | -1.8           | -3.8            | -1.2            |
| 3.25  | 0.0         | -3.5           |                 |                 |
| 3.50  | -0.7        | -4.8           | -5.3            | -2.1            |
| 3.75  | -2.7        |                |                 |                 |
| 4.00  | -5.7        | -6.7           | -6.7            | -4.2            |
| 4.25  | -7.7        |                |                 |                 |
| 4.50  | -8.2        | -8.3           | -8.5            | -8.2            |
| 5.00  | -9.4        | -9.5           | -9.5            |                 |
| 6.00  | -12.6       |                |                 |                 |
| 7.00  | -17.0       |                |                 |                 |
| 8.00  | -20.3       |                |                 |                 |
| 10.00   | -23.9       |                |                 |                 |
| 14.00   | -30.0       |                |                 |                 |
| 17.00   | -35.6       |                |                 |                 |
| 20.00   | -38.9       |                |                 |                 |



Bij de verschillende overgangstemperaturen treedt blijkbaar een discontinuïteit in  $de/dT$  op,  $e$  echter blijkt continu te zijn zowel in een magneetveld als wanneer  $H=0$ .

Uit fig. 21 blijkt tevens dat ook boven het normale sprongpunt van indium (lood is bij deze temperatuur en bij deze velden steeds supergeleidend) de thermo-electrische kracht per graad verandering ondergaat in een magneetveld. Deze verandering is nog merkbaar tot een temperatuur van  $4.2^\circ\text{K}$ .

Tenslotte willen we nog enkele metingen bespreken welke zijn uitgevoerd in een magneetveld van 239.9 gauss, waarbij de supergeleiding van indium tot zelfs bij de laagste temperatuur ( $2^\circ\text{K}$ ) verstoord werd. Dientengevolge vertoont de kromme in fig. 20 geen gedeelte dat met de absis-as samenvalt.

Merkwaardig is het feit, dat zij de krommen voor 98.2 en 160.6 gauss snijdt. Hetzelfde is het geval in fig. 21.

#### § 6. *Conclusies.*

We kunnen de resultaten welke vermeld zijn in de §§ 3, 4 en 5 als volgt samenvatten.

a. De thermo-electromotorische kracht tussen 2 supergeleiders  $=0$  (kleiner dan  $3 \times 10^{-9}\text{V}$ ) zowel wanneer  $H=0$  als in een magneetveld kleiner dan de drempelwaarden voor beide metalen.

b. Het gedeelte van de kromme, welke  $E$  voorstelt als functie van  $T$ , behorende bij temperaturen boven het normale sprongpunt van één der twee metalen, wordt in een magneetveld naar lagere temperatuur verschoven over een afstand welke overeenkomt met de temperatuurverlaging van het sprongpunt. Het maakt geen verschil of we hierbij letten op de supergeleider met het hoogste sprongpunt, zoals het geval is bij lood in het thermo-paar lood—tin (vergel. § 4) of op de supergeleider met het laagste sprongpunt, zoals het geval is bij indium in het thermo-paar indium—lood (vergel. § 5). De vorm van de kromme blijft bij het verschuiven niet onveranderd.

c. De kromme welke de thermo-electrische kracht per graad  $e$ , van een thermo-paar waarvan een of beide metalen supergeleiders zijn, voorstelt als functie van  $T$ , is continu bij het overgangspunt van een dier metalen, zowel in een magneetveld als wanneer  $H=0$ .

d.  $de/dT$  is echter in beide gevallen bij het overgangspunt discontinu.

e. In een zeker temperatuurgebied (ongeveer 1 à 2 graden) boven het normale overgangspunt is  $e$  afhankelijk van het magnetisch veld.

f. Indien de normale sprongpunten der beide supergeleidende metalen voldoende uiteen liggen, zal  $e$  door een magneetveld niet veranderen in een temperatuurgebied, dat begrensd is door een temperatuur gelegen iets boven de normale sprongpuntstemperatuur van het metaal met het laagste sprongpunt en de door het magneetveld verplaatste sprongpuntstemperatuur van het andere metaal (vergel. fig. 19 en 21). Het spreekt vanzelf dat dit in het bijzonder ook geldt wanneer een der metalen voor zover ons bekend geen supergeleider is.

### § 7. *Discussie.*

a. De conclusie, welke we in § 6 a getrokken hebben aangaande de thermo-electromotorische kracht tussen 2 supergeleiders, maakt het zeer aannemelijk, dat de absolute thermo-electrische kracht per graad in de supergeleidende toestand van het metaal nul is, ongeacht of dit metaal zich al of niet in een magnetisch veld bevindt, tenzij we aannemen, dat deze grootte voor beide supergeleiders in een magneetveld dezelfde verandering ondergaat. Het feit vermeld in § 6 f evenwel maakt deze laatste aanname zeer onwaarschijnlijk.

b. Daar het gedrag van de thermo-electrische kracht per graad bij de overgangstemperatuur van een der beide supergeleidende metalen (vergel. § 6 c) geheel bepaald wordt door de absolute thermo-electrische kracht per graad  $e_{abs.}$  van de beschouwde supergeleider, zal deze laatste grootte in verband met het nul zijn in de supergeleidende toestand, in de niet-supergeleidende toestand tot nul moeten naderen, wanneer de temperatuur nadert tot het overgangspunt. Dit zal wederom het geval zijn, ongeacht of het metaal zich al of niet in een magneetveld bevindt.

c. Om dezelfde reden kunnen we uit de discontinuïteit van  $\frac{de}{dT}$  bij het sprongpunt van één der supergeleidende metalen besluiten

tot een discontinue verandering van  $\frac{de_{abs.}}{dT}$  en in verband met de 2de vergelijking van THOMSON tot een discontinue verandering van  $\sigma$ , de Thomsoncoëfficiënt van de beschouwde supergeleider. Deze laatste grootte zal hierbij zowel met als zonder magneetveld veranderen van de waarde nul in de supergeleidende toestand tot een van nul verschillende waarde in de normale toestand.

d. In de figuren 22 en 23 zijn de waarden van  $\frac{de}{dT}$  weergegeven welke zijn afgeleid uit de figuren 19 en 21. Het spreekt vanzelf,

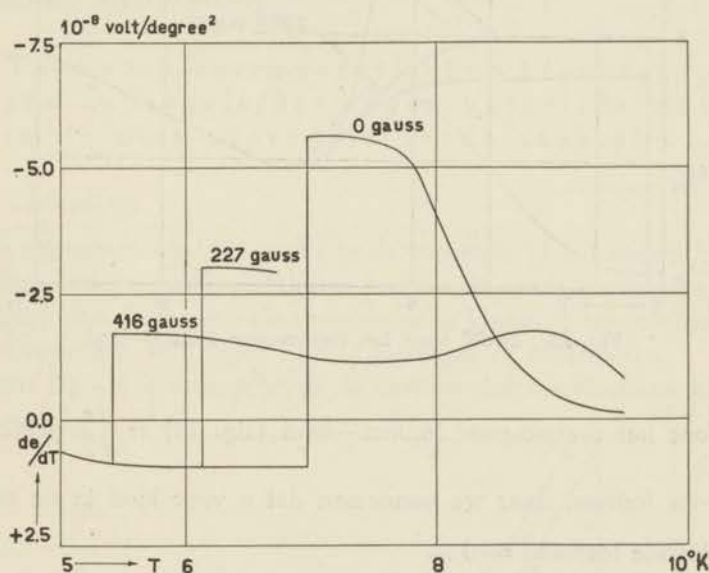


Fig. 22.  $de/dT$  voor het thermo-paar lood—tin.

dat deze waarden geen aanspraak kunnen maken op grote nauwkeurigheid, daar zij gevonden zijn door van de krommen welke  $E$  voorstellen als functie van  $T$  grafisch de 2de afgeleide te bepalen. We menen evenwel aandacht te mogen vestigen op de opvallende toename welke  $\frac{de}{dT}$  vertoont, wanneer we bij dalende temperatuur het overgangspunt naderen. Deze toename treedt op zowel met als

zonder magneetveld. De hoge waarden van  $\frac{de}{dT}$  strekken zich uit over een temperatuurgebied van de grootte-orde van één graad.

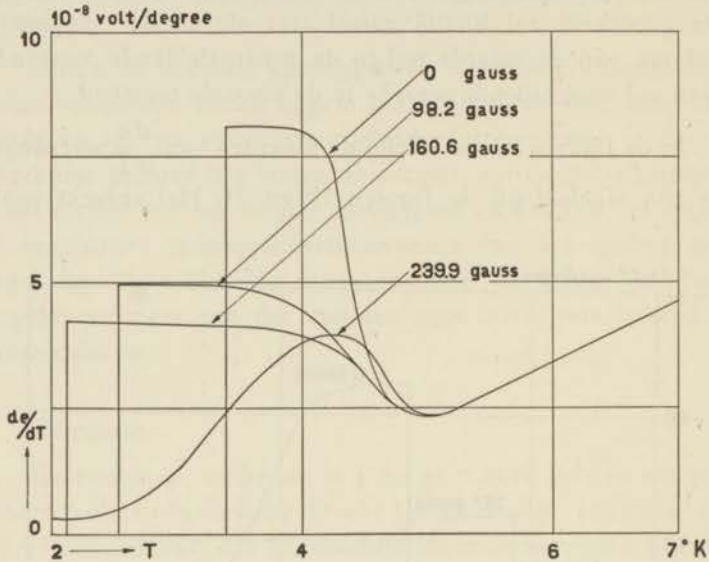


Fig. 23.  $de/dT$  voor het thermo-paar indium—lood.

Voor het thermo-paar indium—lood (fig. 23) is  $\frac{de}{dT}$  gelijk aan  $\frac{\sigma}{T}$  voor indium, daar we aannemen dat  $\sigma$  voor lood in de supergeleidende toestand  $= 0$  is.

Voor lood kan  $\frac{\sigma}{T}$  bij temperaturen beneden het normale sprongpunt worden afgeleid uit de krommen voor het thermo-paar lood—tin en bij temperaturen boven dit sprongpunt worden geschat, daar we aannemen dat  $\sigma$  voor tin bij het sprongpunt van lood niet zal veranderen.

Uit deze figuren kunnen we dus besluiten dat de Thomson-coëfficiënt van een supergeleider reeds een graad boven het overgangspunt een merkbare toename vertoont.

Deze uitspraak is gebaseerd op het experimentele feit dat de

kromme voor de thermo-electromotorische kracht  $E$  bij het overgangspunt geen discontinue verandering in richting ondergaat. We mogen dit feit door onze figuren 17, 18 en 20 als voldoende vaststaand beschouwen.

Omtrent de oorzaak van de toename der Thomsonwarmte in de buurt van het overgangspunt tasten we in het duister. In verband met het feit dat de thermo-electrische eigenschappen zeer gevoelig zijn voor kleine veranderingen in de structuur van het metaal, zou men de vraag kunnen stellen of deze toename der Thomsonwarmte geen aanduiding kan zijn dat er in het metaal iets gebeurt dat als een voorbode beschouwd kan worden van de bij lagere temperatuur optredende supergeleiding.

C. Thermo-electromotorische krachten van een supergeleider tegen hetzelfde metaal in de niet-supergeleidende toestand.

§ 8. *Inleiding.*

De experimenten (52) welke in de volgende §§ behandeld zullen worden, hadden voornamelijk ten doel om de reeds beschreven verandering van de thermo-electromotorische kracht  $E$  tengevolge van een magnetisch veld, door directe metingen te controleren.

Door fig. 24 is weergegeven de thermo-electromotorische kracht

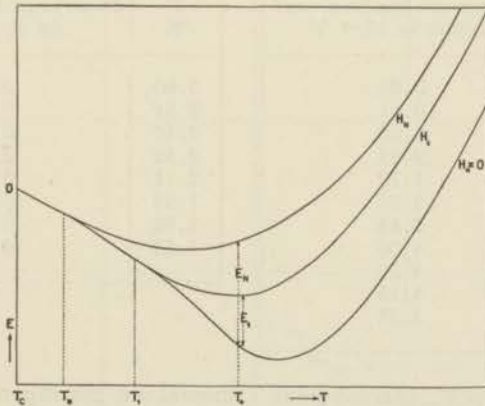


Fig. 24. Thermo-electromotorische krachten van een supergeleider tegen een ander metaal, in verschillende magnetevelden.

van een thermo-paar bestaande uit een supergeleider en een ander metaal als functie van de temperatuur der warmste contactplaats, waarvan we het gedrag in de vorige §§ hebben leren kennen. Hierbij werd de koudste contactplaats op de temperatuur  $T_c$  gehouden,  $T_0$  is de normale overgangstemperatuur van de supergeleider,  $T_1$ ,  $T_2$  enz. zijn de overgangstemperaturen behorende bij de magneetvelden  $H_1$ ,  $H_2$  enz.

Indien aangenomen wordt, dat de thermo-electrische eigenschappen van het andere metaal niet door een magnetisch veld worden beïnvloed, kan men gemakkelijk inzien dat er een electromotorische kracht  $E_n$  zal moeten optreden in een keten bestaande uit een draad van hetzelfde supergeleidende metaal welke zich gedeeltelijk in een magneetveld  $H_0 = 0$  en gedeeltelijk in een magneetveld van  $H_n$  gauss bevindt. De beide plaatsen waar een veldgradiënt aanwezig is, bevinden zich op de verschillende temperaturen  $T_0$  en  $T_n$ .

### § 9. Resultaten.

a. De metingen werden uitgevoerd met een keten bestaande uit indium en een keten bestaande uit tin. De resultaten voor indium zijn weergegeven door Tabel VII en fig. 25, die voor tin door Tabel VIII en fig. 26. De hierin opgegeven waarden zijn berekend

TABEL VII.

| $T$<br>°K | Electromot. krachten voor<br>indium in $10^{-8}$ V |
|-----------|--|
| 3.00      | 0.08   |
| 2.75      | 0.61   |
| 2.50      | 1.00   |
| 2.25      | 2.25   |
| 2.20      | 1.70   |
| 2.00      | 2.80   |
| 1.75      | 3.62   |
| 1.68      | 4.00   |
| 1.60      | 4.25   |
| 1.51      | 4.15   |
| 1.20      | 3.55   |

TABEL VIII.

| $T$<br>°K | Electromot. krachten voor<br>tin in $10^{-8}$ V |
|-----------|---|
| 2.60      | 0.18  |
| 2.51      | 0.14  |
| 2.40      | 0.22  |
| 2.30      | 0.30  |
| 2.11      | 0.33  |
| 1.95      | 0.33  |
| 1.80      | 0.39  |
| 1.50      | 0.35  |

voor slechts één „thermo-paar” hoewel de metingen voor indium werden uitgevoerd met 4 en die voor tin met 6 „paren” in serie. Daar de gevonden waarden der electromotorische krachten zeer

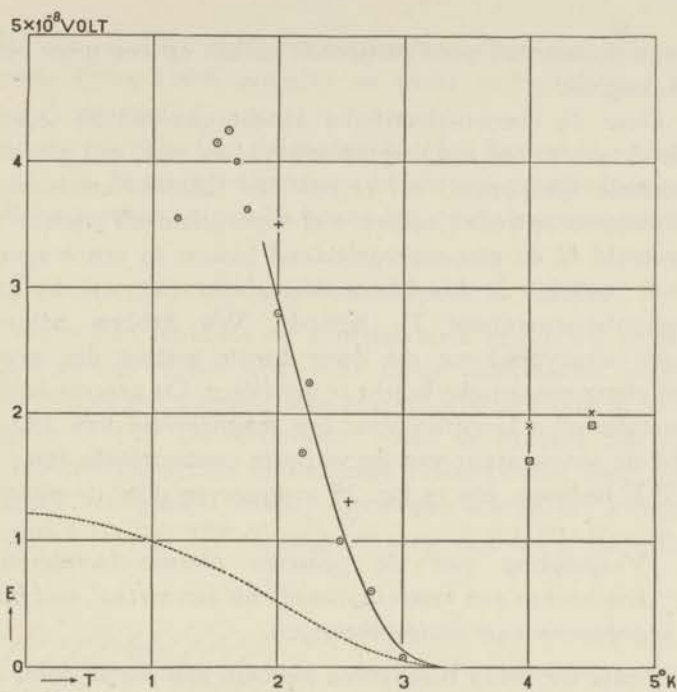


Fig. 25. Thermo-electromotorische krachten van supergeleidend indium tegen niet-supergeleidend indium.

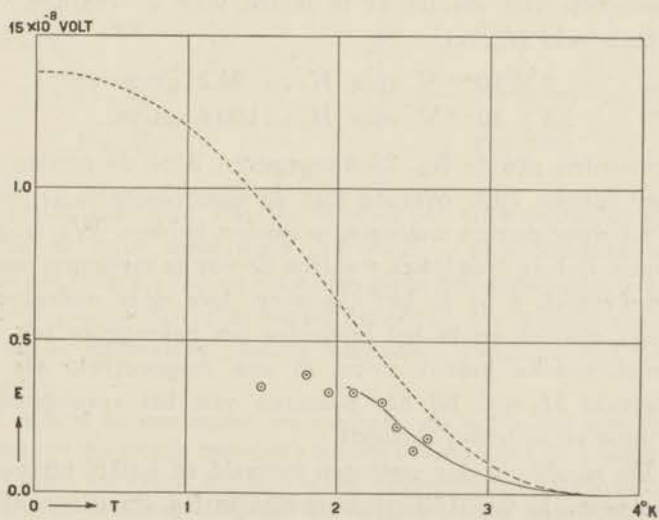


Fig. 26. Thermo-electromotorische krachten van supergeleidend tin tegen niet-supergeleidend tin.

klein zijn, kunnen zij geen aanspraak maken op een grote relatieve nauwkeurigheid.

*b.* Daar de thermo-electrische kracht van indium tegen lood beïnvloed wordt door een magnetisch veld tot ruim een graad boven het normale sprongpunt, zal er ook een thermo-electromotorische kracht moeten optreden tussen niet-supergeleidend indium in een magneetveld  $H$  en niet-supergeleidend indium in een magneetveld  $H_0 = 0$ , waarbij de koudste contactplaats zich op de normale sprongpunttemperatuur  $T_0$  bevindt. We hebben ook enkele metingen uitgevoerd om dit door directe meting der genoemde thermo-electromotorische kracht te verifiëren. De genoemde thermo-electromotorische krachten voor een magneetveld van 180 gauss, waarbij de temperatuur van de warmste contactplaats resp.  $4.0^\circ\text{K}$  en  $4.5^\circ\text{K}$  bedroeg, zijn in fig. 25 aangegeven door de punten  $\square$ .

§ 10. *Vergelijking van de gemeten thermo-electromotorische krachten in een keten bestaande uit één metaal, met indirecte gegevens van vorige metingen.*

*a.* Zoals we reeds beschreven hebben, zijn we in staat om uit de gegevens betreffende de thermo-electromotorische krachten van indium tegen lood, vermeld in § 5, de electromotorische krachten in een kringloop van indium af te leiden voor 2 waarden van het magnetisch veld  $H_n$ , n.l.:

$$\begin{aligned} 1.3 \times 10^{-8} \text{ V} & \text{ voor } H_n = 98.2 \text{ gauss en} \\ 3.5 \times 10^{-8} \text{ V} & \text{ voor } H_n = 160.6 \text{ gauss.} \end{aligned}$$

Deze waarden zijn in fig. 25 aangegeven door de punten  $+$ . Zij stemmen binnen 20% overeen met de electromotorische krachten, welke we door directe metingen gevonden hebben. We mogen dus aannemen, dat de conclusies waartoe de vorige metingen ons geleid hebben (vergel. § 6) in het algemeen door deze onderzoeken bevestigd worden en in het bijzonder het belangrijke feit, dat de thermo-electrische kracht zowel in een magneetveld als in een magneetveld  $H_0 = 0$  bij het passeren van het sprongpunt geen discontinue verandering vertoont.

*b.* De resultaten der metingen vermeld in § 10 *b*, uitgevoerd in een magneetveld van 180 gauss, welke in fig. 25 zijn aangegeven door de punten  $\square$ , komen binnen 15% overeen met de waarden



afgeleid uit fig. 20, welke verkregen zijn door metingen in een magneetveld van 160.6 gauss <sup>1)</sup> en welke in fig. 25 zijn aangegeven door de punten  $\times$ .

Hierdoor wordt in het bijzonder het feit bevestigd vermeld in § 6 e, n.l. dat de thermo-electrische kracht per graad afhankelijk is van het magnetisch veld zelfs boven het normale sprongpunt.

### § 11. Discussie in verband met de hypothese van KOK.

a. We willen tenslotte de experimentele resultaten vergelijken met de formules welke KOK (53) langs theoretische weg heeft afgeleid voor de electromotorische kracht welke optreedt in de keten, beschreven in § 8. De electronen, welke de dragers zijn van de thermo-electrische stroom in bedoelde keten (welke door fig. 27a schematisch voorgesteld wordt), doorlopen hierbij het kringproces van GORTER (in fig. 27b aangegeven door  $ABEF$ ). KOK ging uit

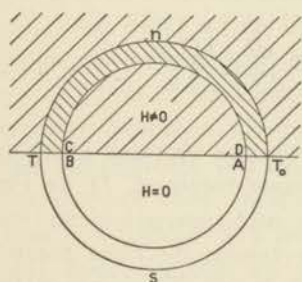


Fig. 27a.

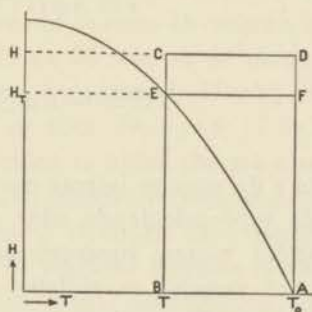


Fig. 27b.

van de veronderstelling, dat het verschil der vrije energieën van het metaal in de twee toestanden  $\Delta F (= F_s - F_n)$  dezelfde waarde heeft als het verschil van de vrije energieën der geleidingselectronen. Genoemde grootheden zijn hierbij berekend per gramatoom. Deze hypothese is equivalent met de plausibele aanname dat de vrije

<sup>1)</sup> In verband hiermee moeten we opmerken, dat het weinig verschil maakt of de resultaten der directe metingen vergeleken worden met de waarden welke afgeleid kunnen worden uit metingen in een magneetveld van 160.6 gauss of uit die in een magneetveld van 180 gauss. Dit volgt uit het feit, dat zelfs de krommen voor 160.6 en voor 98.2 gauss in fig. 20 vrijwel een identiek verloop hebben.

energie van het kristalrooster bij overgang van de supergeleidende naar de normale toestand niet verandert.

Het verschil in vrije energie berekend per electron is gelijk aan de arbeid die het electron bij de kringloop verricht en deze is gelijk aan de lading vermenigvuldigd met de thermo-electromotorische kracht  $E$ . Zodoende vinden we:

$$n a E = \Delta F \left( = - \frac{H^2 V}{8\pi} \right) \dots \dots \dots (1)$$

waarin  $V$  het volume van 1 gramatoom voorstelt,  $n$  het aantal geleidingselectronen per atoom en  $a = -9.649 \cdot 10^{11}$  erg/Volt (de lading van een electron vermenigvuldigd met het getal van AVOGADRO). Door van deze formule de eerste en tweede afgeleide te bepalen, vindt men de volgende betrekkingen

$$r = n a \Pi = -T \frac{d}{dT} \cdot \frac{H^2 V}{8\pi} \dots \dots \dots (2)$$

$$\Delta C = -n a \Delta \sigma = T \frac{d^2}{dT^2} \cdot \frac{H^2 V}{8\pi} \dots \dots \dots (3)$$

waarin  $r$  de molaire latente overgangswarmte voorstelt bij overgang van de supergeleidende naar de normale toestand,  $\Pi$  de Peltier-coëfficiënt tussen supergeleidend en niet-supergeleidend metaal,  $\Delta C$  het verschil in molaire warmte tussen de twee toestanden en  $\Delta \sigma$  het overeenkomstige verschil in de Thomsoncoëfficiënt.

Het ligt voor de hand om de experimentele resultaten met bovengenoemde formules te vergelijken, hoewel de resultaten vermeld in § 6 ons reeds in het vooruitzicht stellen, dat we niet meer dan een zeer oppervlakkige overeenstemming kunnen verwachten. Er was toen namelijk aan het licht gekomen, dat de thermo-electrische grootheden afhankelijk zijn van het magnetisch veld, niet uitsluitend bij overgang van de ene toestand naar de andere, een omstandigheid welke niet vervat is in de formules van KOK. Toch is het interessant om na te gaan in hoeverre deze formules met onze experimenten overeenstemmen.

*b.* De resultaten van § 4 weergegeven in fig. 18 veroorloven ons een toetsing van formule (1) voor het geval van lood. We kunnen

hieruit afleiden de electromotorische krachten in een kringloop van lood voor twee waarden van het magnetisch veld  $H_n$ , n.l.:

$$2.0 \times 10^{-8} \text{ V voor } H_n = 227 \text{ gauss en}$$

$$3.6 \times 10^{-8} \text{ V voor } H_n = 416 \text{ gauss.}$$

Wanneer we deze waarden in formule (1) substitueren, vinden we voor  $n$  resp. 1.9 en 3.5 geleidingselectronen per atoom. De electromotorische krachten, welke uit de experimenten zijn afgeleid, stemmen wat de orde van grootte betreft overeen met die welke men op grond van formule (1) zou verwachten, indien men voor  $n$  het aantal valentie-electronen neemt (2  $6s$  en 2  $6p$  electronen). De uiteenlopende waarden van  $n$  voor verschillende waarden van  $H_n$  wijzen evenwel op een zeer slechte kwalitatieve overeenstemming.

c. De electromotorische krachten, welke we rechtstreeks gemeten hebben in een kringloop van indium en in een kringloop van tin, stemmen eveneens met vergelijking (1) overeen voorzover het de orde van grootte en de richting van de thermo-electrische stroom betreft, zoals blijkt uit de figuren 25 en 26 waarin de theoretische krommen door gestreepte lijnen zijn voorgesteld. Hierbij is voor  $In$   $n=3$  (2  $5s$ , 1  $5p$  electronen) en voor  $Sn$   $n=4$  (2  $5s$ , 2  $5p$  electronen) genomen. De supergeleider is altijd thermo-electrisch positief ten opzichte van de niet-supergeleidende toestand.

Wanneer we voor  $Sn$   $n=7$  nemen, stemmen de experimenten het best met formule (1) overeen. In verband hiermee merken we op, dat door KEESOM en VAN LAER (54) gevonden is, dat de specifieke warmte van tin eveneens wijst op een groter aantal „vrije electronen” in de niet-supergeleidende toestand. Door de gemeten specifieke warmte te vergelijken met de door SOMMERFELD berekende, werd een waarde voor  $n=7.2$  gevonden. (vergel. pag. 15).

Om voor indium de beste overeenstemming te verkrijgen moet men  $n=0.6$  nemen.

d. De vorm van de krommen komt in ruwe trekken overeen met de grafische voorstelling van formule (1). Er is een zwakke aanwijzing, dat deze krommen een maximum zullen vertonen bij  $1.6^\circ \text{ K}$ , terwijl de theoretische kromme tot een maximum waarde nadert voor  $T \rightarrow 0$ . Om uit te maken of dit inderdaad het geval is, zou men de electromotorische krachten moeten meten in een kringloop

van een supergeleider met een hogere overgangstemperatuur, bijv. in een kringloop van lood.

e. Wanneer we ons op het standpunt stellen, dat de hypothese van KOK door onze experimenten in zekere zin bevestigd wordt, dan ontstaat de volgende moeilijkheid. In § 4 werden de metingen beschreven met een thermo-keten, bestaande uit  $Sn$  en  $Pb$  in een temperatuurgebied waarbij  $Sn$  steeds in de niet-supergeleidende toestand was. De temperatuur van de warmste contactplaats  $T$  was soms onder, soms boven de overgangstemperatuur van  $Pb$  in het magneetveld. De electronen, welke de dragers zijn van de thermo-electrische stroom, stromen bij een temperatuur  $T$  van supergeleidend  $Pb$  naar niet-supergeleidend  $Sn$ , indien  $T < T_{kPb}$  en van niet-supergeleidend  $Pb$  naar niet-supergeleidend  $Sn$ , indien  $T > T_{kPb}$ .

Wanneer, zoals in ons geval, de thermo-electromotorische kracht behalve een functie van  $T$  ook nog een functie van  $H$  is, zal de 1ste vergelijking van THOMSON luiden  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_H = \frac{\Pi}{T}$ . Het is duidelijk dat het verschil der Peltiercoëfficiënten in de twee hierboven beschreven gevallen ( $T < T_{kPb}$  en  $T > T_{kPb}$ ) bij nadering van  $T$  tot  $T_{kPb}$ , zal naderen tot  $\Pi_{s,n}$  de Peltiercoëfficiënt die eventueel zal optreden tussen supergeleidend en niet-supergeleidend lood bij  $T_{kPb}$ . Men is geneigd om aan te nemen, dat er een Peltier-effect tussen supergeleidend en niet-supergeleidend lood bij  $T_{kPb}$  zal moeten optreden omdat de electronen verantwoordelijk zijn voor de latente overgangswarmte bij overgang van de ene toestand naar de andere. Vergelijking (2) is inderdaad in overeenstemming met deze aanname.

Deze latente overgangswarmte nu, is nul bij het normale overgangspunt ( $H=0$ ), maar is van nul verschillend in een magnetisch veld. Bij geldigheid van vergelijking (2), zou dus de thermo-electrische kracht per graad  $e = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_H$  van een thermo-paar waarvan een der metalen een supergeleider is, bij het passeren van de temperatuur  $T_k$  moeten veranderen met een bedrag  $\frac{\Pi_{s,n}}{T}$ . M.a.w. de thermo-electrische kracht per graad, gemeten in een magneetveld,

zou een sprong moeten vertonen bij de overgangstemperatuur.

Dezelfde redenering is ook geldig in het geval van § 5 waarbij in het beschouwde temperatuurgebied een der metalen (lood) steeds supergeleidend is, terwijl het andere (indium) of over de gehele lengte ( $T < T_{kIn}$ ), of slechts gedeeltelijk ( $T > T_{kIn}$ ) supergeleidend is.

Bij de experimenten beschreven in §§ 3, 4 en 5 is evenwel niets van een sprong in  $e$  gebleken.

$\beta$ ) Wanneer we vergelijking (2) evenwel nauwlettend beschouwen, dan blijkt dat niet onder alle omstandigheden het verband tussen  $\Pi_{s,n}$  en  $r$  zo behoeft te zijn, als door deze vergelijking wordt uitgedrukt. Zij bestaat n.l. uit twee beweringen:

$$\Pi_{s,n} = T \cdot \frac{dE_{s,n}}{dT} \dots \dots \dots (2a)$$

en

$$\frac{dE_{s,n}}{dT} = \frac{1}{na} \cdot \frac{d\Delta F}{dT} = \frac{1}{na} r \dots \dots \dots (2b)$$

We moeten evenwel bedenken, dat vergel. (2a) slechts dan juist is, indien de in het tweede lid voorkomende totale afgeleide  $\frac{dE_{s,n}}{dT}$  (waarbij  $T$  en  $H$  zodanig veranderen, dat  $H$  gelijk blijft aan de drempelwaarde  $H_k(T)$ ) gelijk is aan de partiële afgeleide  $\left(\frac{\partial E_{s,n}}{\partial T}\right)_H$ <sup>1)</sup>, m.a.w. als de thermo-electrische grootheden onafhankelijk zijn van het magneetveld  $H$ . Daar dit zeker niet het geval is, moet vergelijking (2a) vervangen worden door

$$\frac{dE_{s,n}}{dT} = \frac{\Pi_{s,n}}{T} + \frac{dH_k}{dT} \int_T^{T_0} \frac{\partial \Pi_{s,n}}{\partial H} \cdot \frac{1}{T'} dT' \dots \dots (2a^*)^2$$

Tengevolge van de aanwezigheid van de tweede term in het

<sup>1)</sup> Dat  $T$  hierbij niet de hoogste, maar de laagste van de twee temperaturen is, speelt geen rol.

<sup>2)</sup> Voor de exacte betekenis en de afleiding van deze vergelijking verwijzen wij naar het Aanhangsel (pag. 69).

tweede lid, welke veroorzaakt wordt door de veldafhankelijkheid der thermo-electrische grootheden, is het rechtstreekse verband tussen  $\Pi_{s,n}$  en  $r$  verstoord.

Dit betekent, dat uit de experimenten beschreven in §§ 3, 4 en 5 niet noodzakelijkerwijze behoeft te volgen dat  $\Pi_{s,n}$  gelijk aan nul is, of juister uitgedrukt dat de afwezigheid van een meetbare sprong in  $e$  niet behoeft te leiden tot een zeer kleine waarde van  $\Pi_{s,n}$ .

Wanneer we een kringloop beschouwen zoals in het Aanhangel beschreven is, dan valt onmiddellijk in het oog, dat het verband tussen de electromotorische kracht en de totale hoeveelheid arbeid welke verricht wordt in de overeenkomstige thermodynamische kringloop, niet zo eenvoudig is als door KOK wordt aangenomen <sup>1)</sup>.

Wanneer we evenwel aannemen, dat vergelijking (1) van KOK bij benadering geldig is voor de kringloop welke we in de laatste §§ beschouwd hebben, dan kunnen we schrijven

$$\int_T^{T_0} \frac{\Pi_{s,n}}{T'} dT' = -\frac{1}{na} \cdot \frac{H_T^2 V}{8\pi}.$$

Tot hetzelfde resultaat komt men, wanneer men vergelijking (2b) combineert met het nulzijn van de 1ste term in het 2de lid van vergelijking (2a\*), n.l.:

$$\frac{dE_{s,n}}{dT} = \frac{dH_T}{dT} \int_T^{T_0} \frac{\partial \Pi_{s,n}}{\partial H} \cdot \frac{1}{T'} dT' = \frac{1}{na} r,$$

of

$$\int_T^{T_0} \frac{\partial \Pi_{s,n}}{\partial H} \cdot \frac{1}{T'} dT' = -\frac{1}{na} \frac{H_T V}{4\pi}.$$

De exacte betekenis van een dergelijke betrekking is niet duidelijk. Het is niet mogelijk  $\Pi_{s,n}$  op een gegeven drempelwaardekromme als

<sup>1)</sup> De arbeid, verricht in de kringloop  $ABCD$  is gelijk aan die verricht in kringloop  $ABEF$ , maar de electromotorische krachten in de overeenkomstige thermo-ketens zijn verschillend (Zie fig. 27b, pag. 63).

functie van  $H$  en  $T'$  eenduidig te bepalen en deze grootheid kan over het gehele gebied niet in overeenstemming gebracht worden met de waarden van  $\Pi(H, T')$  welke afgeleid kunnen worden uit de resultaten vermeld in de §§ 3, 4 en 5.

Een mogelijke verklaring kan misschien gebaseerd zijn op de aanname, dat de electronen, welke een rol spelen in de thermo-electrische verschijnselen, niet dezelfde zijn als die, welke verantwoordelijk zijn voor de latente warmte  $r$ .

### AANHANGSEL.

Voor de afleiding van vergelijking (2a\*) beschouwen we een andere kringloop (fig. 27a) welke zich weer gedeeltelijk in een longitudinaal magnetisch veld bevindt en voor het andere deel in een magneetveld  $H_0 = 0$ , waarbij de plaatsen waar een veldgradiënt optreedt zich op de temperaturen  $T$  en  $T_0$  bevinden.

In tegenstelling tot de reeds beschouwde kringloop is  $T$  een temperatuur gelegen tussen de normale overgangstemperatuur  $T_0$  en de overgangstemperatuur  $T_H$  behorende bij het veld  $H$ . Voor een bepaalde waarde van  $H$  mogen we deze kringloop als een thermo-paar beschouwen van het metaal in de supergeleidende toestand zonder magneetveld tegen hetzelfde metaal in de niet-supergeleidende toestand en in een magneetveld  $H$ . Wanneer we de overeenkomstige Thomson-coëfficiënten aangeven met  $\sigma_s(T)$  en  $\sigma_n(H, T)$ , de Peltier-coëfficiënt tussen beide toestanden met  $\Pi_{s,n}(H, T)$  en de electromotorische kracht in de keten met  $E(H, T)$  dan kunnen we op grond van de vergelijkingen van de thermodynamica schrijven:

$$E(H, T) = \int_T^{T_0} (\sigma_n(H, T') - \sigma_s(T')) dT' + \Pi_{s,n}(H, T) - \Pi_{s,n}(0, T_0)$$

en

$$0 = \int_T^{T_0} \frac{\sigma_n(H, T') - \sigma_s(T')}{T'} dT' + \frac{\Pi_{s,n}(H, T)}{T} - \frac{\Pi_{s,n}(0, T_0)}{T_0}$$

Door variatie der temperatuur  $T$  kunnen we schrijven:

$$\frac{\partial E(H, T)}{\partial T} = -\sigma_n(H, T) + \sigma_s(T) + \frac{\partial}{\partial T} \Pi_{s,n}(H, T),$$

$$0 = \frac{-\sigma_n(H, T) + \sigma_s(T)}{T} + \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Pi_{s,n}(H, T)}{T}.$$

Eliminatie van  $\sigma_n - \sigma_s$  geeft

$$\frac{\partial E(H, T)}{\partial T} = \frac{\Pi_{s,n}(H, T)}{T}$$

en door integratie vinden we

$$E(H, T) = \int_T^{T_0} \frac{\Pi_{s,n}(H, T')}{T'} dT'.$$

We kunnen nu  $H$  en  $T$  zodanig kiezen, dat  $H$  steeds gelijk is aan de drempelwaarde  $H_T$  bij de temperatuur  $T$ , zoals bij onze experimenten het geval was. De electromotorische kracht in de keten is dan te schrijven als:

$$E(T) = \int_T^{T_0} \frac{\Pi_{s,n}(H_T, T')}{T'} dT'.$$

Tijdens de experimenten werd bij een temperatuurverandering het veld  $H_T$  zodanig veranderd, dat dit steeds gelijk was aan de drempelwaarde behorende bij de temperatuur  $T$ . De verandering der electromotorische kracht bedraagt dan:

$$\begin{aligned} \frac{dE(T)}{dT} &= \left( \frac{\partial E(H, T)}{\partial T} \right)_{H=H_T} + \left( \frac{\partial E(H, T)}{\partial H} \right)_{H=H_T} \cdot \frac{dH_T}{dT} = \\ &= \frac{\Pi_{s,n}(H_T, T)}{T} + \frac{dH_T}{dT} \int_T^{T_0} \left( \frac{\partial \Pi_{s,n}(H, T')}{\partial H} \right)_{H=H_T} \cdot \frac{1}{T'} \cdot dT'. \end{aligned}$$



D. Meting van de Peltierwarmte, welke optreedt tussen een supergeleider en een ander metaal.

§ 12. *Metingen betreffende de Peltierwarmte optredende tussen lood en tin in een magnetisch veld <sup>1)</sup>.*

Deze metingen hadden ten doel, om door directe metingen vast te stellen of er inderdaad een Peltierwarmte zal optreden tussen een supergeleidend metaal en hetzelfde metaal, waarbij de supergeleiding door een magneetveld is verstoord. Zal dit het geval zijn, dan zal de Peltier-coëfficiënt tussen lood en tin in een magneetveld als functie van de temperatuur bij het overgangspunt een sprong moeten vertonen, welke gelijk is aan de Peltier-coëfficiënt  $\Pi_{s,n}$  tussen supergeleidend en niet-supergeleidend lood.

Gemeten werd de Peltierwarmte tussen lood en tin in een magneetveld van 605 gauss bij diverse temperaturen. De resultaten zijn weergegeven in fig. 28.

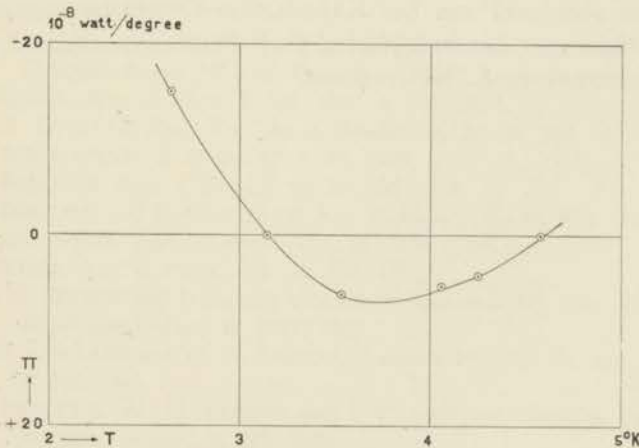


Fig. 28. Peltier-coëfficiënt van lood tegen tin als functie van de temperatuur, in een magneetveld van 605 gauss.

Wegens de relatieve onnauwkeurigheid waarmede deze warmte-

<sup>1)</sup> Gaarne wil ik den heer W. P. J. LIGNAC, Nat. Phil. Cand., dank zeggen voor zijn hulp bij de experimenten en de berekeningen betoond.

hoeveelheden gemeten werden, waren de metingen niet in staat in deze belangrijke quaestie uitspraak te doen. Zij hebben echter in zoverre aan het gestelde doel beantwoord, dat bij het passeren van het sprongpunt van lood evenmin iets gebleken is van een discontinuïteit in  $e$  als bij de metingen, beschreven in § 4. Met zekerheid kan worden geconstateerd dat de eventuele sprong in  $II$ , welke nog in overeenstemming met de waarnemingen gebracht kan worden, een orde van grootte kleiner is dan die welke we op grond van vergelijking (2) van KOK zouden kunnen verwachten. Het heeft er dus alle schijn van, dat inderdaad, zoals aan het slot van § 11 werd opgemerkt, de electronen van de thermo-electrische stroom niet de oorzaak zijn van de latente warmte, welke in een metaal optreedt bij overgang van de supergeleidende naar de niet-supergeleidende toestand.

Bij het beëindigen van dit proefschrift, rest mij nog mijn dank uit te spreken aan den heer H. J. GROENEWOLD, Nat. Phil. Drs., voor menige discussie welke ik met hem mocht voeren, en aan het technisch personeel van het KAMERLINGH-ONNES-laboratorium, in het bijzonder aan den bedrijfschef G. J. FLIM en de technici 1e klas A. OUWERKERK en L. NEUTEBOOM.

## LITERATUUR.

- 1) G. BORELIUS, W. H. KEESOM and C. H. JOHANSSON, Commun. \*) N<sup>o</sup>. 196a; Versl. Kon. Akad. Amsterdam, **37**, 875, 1928.
- 2) G. BORELIUS, W. H. KEESOM, C. H. JOHANSSON and J. O. LINDE, Commun. N<sup>o</sup>. 206a; Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **33**, 17, 1930.
- 3) G. BORELIUS, W. H. KEESOM, C. H. JOHANSSON and J. O. LINDE, Commun. N<sup>o</sup>. 206b; Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **33**, 32, 1930.
- 4) G. BORELIUS, W. H. KEESOM, C. H. JOHANSSON and J. O. LINDE, Commun. N<sup>o</sup>. 217d; Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **35**, 15, 1932.
- 5) G. BORELIUS, W. H. KEESOM, C. H. JOHANSSON and J. O. LINDE, Commun. N<sup>o</sup>. 217e; Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **35**, 25, 1932.
- 6) G. BORELIUS, W. H. KEESOM, C. H. JOHANSSON and J. O. LINDE, Comm. N<sup>o</sup>. 217c; Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **34**, 1365, 1931.
- 7) W. THOMSON, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, **21**, part I, 1854; Math. Phys. Papers I, 232, 1882.
- 8) L. BOLTZMANN, Wien. Ber. **96**, 1258, 1887; Wiss. Abh. III, 321, 1909.
- 9) W. H. KEESOM, Commun. Suppl. N<sup>o</sup>. 30b; Versl. Kon. Akad. Amsterdam, **22**, 108, 1913.
- 10) G. BORELIUS, W. H. KEESOM, C. H. JOHANSSON and J. O. LINDE, Commun. Suppl. N<sup>o</sup>. 70a; Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **35**, 10, 1932.
- 11) P. DRUDE, Ann. d. Phys. **1**, 566, 1900; **3**, 369, 1900.
- 12) H. A. LORENTZ, Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **7**, 438, 585, 684, 1905.
- 13) A. SOMMERFELD, Z. Phys., **47**, 1, 43, 1928.
- 14) G. BORELIUS, Ann. d. Phys., (4), **56**, 388, 1918.
- 15) G. BORELIUS und F. GUNNESON, Ann. d. Phys., (4), **65**, 520, 1921.
- 16) G. GOTTSTEIN, Ann. d. Phys., (4), **43**, 1079, 1914.
- 17) J. WEISS, Ann. d. Phys., (4), **38**, 696, 1912.
- 18) W. H. KEESOM and J. N. VAN DEN ENDE, Commun. N<sup>o</sup>. 203c; Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **32**, 1071, 1929.
- 19) P. H. VAN LAER and W. H. KEESOM, Commun. N<sup>o</sup>. 252f; Physica, 's-Grav., **5**, 541, 1938.
- 20) H. VAN DIJK, W. H. KEESOM and J. P. STELLER, Commun. N<sup>o</sup>. 252g; Physica, 's-Grav., **5**, 625, 1938.
- 21) G. WIETZEL, Ann. d. Phys. (4), **43**, 605, 1914.
- 22) E. GRÜNEISEN und E. GOENS, Z. Phys., **37**, 278, 1926.
- 23) G. TAMMANN and W. OELSEN, Z. anorg. u. alg. Chem., **186**, 257, 1930.
- 24) W. H. KEESOM and C. J. MATTHIJS, Commun. N<sup>o</sup>. 238b; Physica, 's-Grav., **2**, 623, 1935.

---

\*) Commun. betekent Communications from the Kamerlingh Onnes Laboratory of the University of Leiden.

- 25) W. MEISSNER, Z. ges. Kälteind., **34**, 197, 1927.
- 26) E. F. BURTON, F. G. A. TARR and J. O. WILHELM, Nature, **136**, 141, 1935.
- 27) K. STEINER und P. GRASSMANN, Phys. Z., **36**, 537, 1935.
- 28) J. G. DAUNT and K. MENDELSSOHN, Nature, **141**, 116, 1938.
- 29) W. H. KEESOM and C. J. MATTHIJS, Commun. N<sup>o</sup>. 250d; Physica, 's-Grav., **5**, 1, 1938.
- 30) M. VON LAUE, Phys. Z., **33**, 793, 1932.
- 31) W. MEISSNER und R. OCHSENFELD, Naturw. **21**, 787, 1933.
- 32) W. MEISSNER, Z. ges. Kälteind., **41**, 125, 1934; Z. techn. Phys., **15**, 509, 1934.
- 33) W. MEISSNER und F. HEIDENREICH, Phys. Z., **37**, 449, 1936.
- 34) W. H. KEESOM and DONALD H. ANDREWS, Commun. N<sup>o</sup>. 185a; Versl. Kon. Akad. Amsterdam, **36**, 52, 1927.
- 35) W. H. KEESOM and J. N. VAN DEN ENDE, Commun. N<sup>o</sup>. 203d; Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **33**, 243, 1930 en Commun. N<sup>o</sup>. 213c; Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **34**, 210, 1931.
- 36) P. DEBIJJE, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912.
- 37) W. H. KEESOM and J. N. VAN DEN ENDE, Commun. N<sup>o</sup>. 219b; Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **35**, 143, 1932.
- 38) J. A. KOK, Diss. Leiden, 1935.
- 39) P. H. VAN LAER, Diss. Leiden, 1938.
- 40) A. P. KEESOM, Diss. Leiden, 1938.
- 41) W. H. KEESOM, Commun. Suppl. N<sup>o</sup>. 75a; Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **36**, 147, 1933.
- 42) P. EHRENFEST, Commun. Suppl. N<sup>o</sup>. 75b; Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **36**, 153, 1933.
- 43) A. J. RUTGERS, cf. P. EHRENFEST, Commun. Suppl. N<sup>o</sup>. 75b, Nachtrag bei Correctur; Physica, 's-Grav., **1**, 1055, 1933—1934.
- 44) C. J. GORTER, Arch. Mus. Teyler, Haarlem, **7**, 378, 1933.
- 45) C. J. GORTER, Nature, London, **132**, 931, 1933.
- 46) C. J. GORTER, Physica, 's-Grav., **2**, 449, 1935.
- 47) C. J. GORTER and H. B. G. CASIMIR, Physica, 's-Grav., **1**, 306, 1933—1934; Arch. Mus. Teyler, Haarlem, **8**, 1, 1935.
- 48) C. J. GORTER und H. B. G. CASIMIR, Phys. Z., **35**, 963, 1934; Arch. Mus. Teyler, Haarlem, **8**, 55, 1935; Z. techn. Phys., **12**, 539, 1934.
- 49) W. H. KEESOM, Collegedictaat, Leiden, 1933—1934.
- 50) A. J. RUTGERS, Physica, 's-Grav., **3**, 999, 1936.
- 51) H. BREMMER, Diss., Leiden, 1934.
- 52) W. H. KEESOM and C. J. MATTHIJS, Commun. N<sup>o</sup>. 252e; Physica, 's-Grav., **5**, 437, 1938.
- 53) J. A. KOK, Commun. Suppl. N<sup>o</sup>. 84a; Physica, 's-Grav., **4**, 276, 1937.
- 54) W. H. KEESOM and P. H. VAN LAER, Commun. N<sup>o</sup>. 252b; Physica, 's-Grav., **5**, 193, 1938.

