

ОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ¹⁾.

П. Г. Лапинский, Киев.

12. РАВНОВЕСНАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ А. УОТЕРМАНА.

В 1923 году А. Уотерман [65], опубликовал интересную работу по теории металлической проводимости. Работа Уотермана несколько своеобразна и стоит по своей схеме в стороне от большинства новых работ по теории металлической проводимости. Автор, основываясь на гипотезе о химической диссоциации атома на ион и электрон, пытается объяснить температурное изменение электропроводности как хороших, так и плохих проводников. Работа Уотермана примыкает отчасти к работе Кенигсбергера [31₃], но имеет более общий характер. Принимая пробег свободных электронов постоянным, или почти постоянным, автор объясняет изменение электропроводности с температурой изменением концентрации свободных электронов. Подобно Кенигсбергеру автор принимает химическую диссоциацию нейтрального атома на $+$ ион и $-$ электрон, подчиняя ее законам химического равновесия.

Эту диссоциацию можно выразить условно уравнением:



Закон действующих масс дает:

$$\lg \left\{ C^{+} \cdot \frac{C_e}{C} \right\} = k, \quad (59)$$

где C , C^{+} , C_e — соответственно концентрации атомов, $+$ ионов и электронов в равновесии. При этом: $C^{+} = C_e = n$ равно числу свободных электронов в единице объема. $C = N - n$, где N — число положительных ядер в единице объема. Предыдущее уравнение дает:

$$\lg \left[\frac{n^2}{N - n} \right] = k, \quad (60)$$

¹⁾ Окончание. См. вып. 1 стр. 47.

откуда:

$$n = \frac{1}{2} e^k \left(-1 \pm \sqrt{1 + 4Ne^{-k}} \right) \quad (61)$$

или приблизительно:

$$n = \frac{1}{2} N^{\frac{1}{2}} e^{\frac{k}{2}} \quad (62)$$

k — постоянная равновесия — определяется уравнением:

$$\frac{\partial k}{\partial T} = \frac{q}{RT^2} \quad (63)$$

где q — энергия диссоциации, R — газовая постоянная.

Если $v_1 - v_2$ есть разность потенциалов, соответствующая электрической работе диссоциации атома, то:

$$q = e(v_1 - v_2) = \varphi - \phi; \quad (64)$$

e — заряд электрона. ϕ есть энергия освобождения свободного электрона из твердого тела, зависящая от температуры:

$$\phi = \phi_0 + \frac{3}{2} RT \quad (65)$$

(по Ричардсону); φ есть энергия удаления связанного электрона из тела. Полагая

$$q = (\varphi_0 - \phi_0) - \frac{3}{2} RT, \quad (66)$$

где φ_0 и ϕ_0 — константы, зависящие от вещества, получим:

$$k = -(\varphi_0 - \phi_0) RT - \frac{3}{2} \lg T + \text{const.}$$

Тогда:

$$n = A N^{\frac{1}{2}} T^{-\frac{3}{4}} e^{-(\varphi_0 - \phi_0)/2RT}; \quad (67)$$

n — число свободных электронов в единице объема. $\varphi_0 - \phi_0$ есть средняя энергия реакции при $0^\circ K$. Из „классического“ выражения для электропроводности

$$\sigma = \frac{ne^2k}{2\sqrt{3mRT}}$$

$$\text{получается: } \sigma = A' N^{\frac{1}{2}} T^{-\frac{5}{4}} e^{-\frac{(\varphi_0 - \phi_0)}{2RT}}, \quad (68)$$

где

$$A' = \frac{Ae^2k}{2\sqrt{3mR}}, \quad (69)$$

или для удельного сопротивления

$$\rho = CN^{-\frac{1}{2}} T^{\frac{5}{2}} e^{\frac{(\varphi_0 - \varphi_0')}{2RT}}. \quad (70)$$

В случае многовалентного атома с валентностью ν мы имеем уравнение диссоциации:

$$A \rightleftharpoons A' + \nu \varepsilon. \quad (71)$$

Тогда

$$n = (\nu N)^{\frac{1}{\nu+1}} e^{\frac{k}{\nu+1}} = A (\nu N)^{\frac{1}{\nu+1}} T^{-\frac{3}{2(\nu+1)}} e^{\frac{(\varphi_0 - \varphi_0')}{(\nu+1)RT}}. \quad (72)$$

Для σ получается такое, довольно сложное, выражение:

$$\sigma = A' (\nu N)^{\frac{1}{\nu+1}} T^{-\frac{(\nu+1)\varphi_0}{2(\nu+1)}} e^{\frac{(\varphi_0 - \varphi_0')}{(\nu+1)RT}}. \quad (73)$$

Далее автор устанавливает зависимость сопротивления от валентности и температуры. В зависимости от валентности ν величина сопротивления ρ получается пропорциональной:

$$\begin{aligned} \text{при } \nu = 1: \rho &\propto T^{1,25} e^{\frac{(\varphi_0 - \varphi_0')}{2RT}} \\ \text{„ } \nu = 2: \rho &\propto T e^{\frac{(\varphi_0 - \varphi_0')}{3RT}} \\ \text{„ } \nu = 3: \rho &\propto T^{0,875} e^{\frac{(\varphi_0 - \varphi_0')}{4RT}} \\ \text{„ } \nu = 4: \rho &\propto T^{0,8} e^{\frac{(\varphi_0 - \varphi_0')}{5RT}} \end{aligned} \quad (74)$$

И в зависимости от температуры T :

$$\rho = CT^a e^{\frac{b}{T}}, \quad (75)$$

где C , a , b — характеристические постоянные данного вещества. Для веществ с большой электропроводностью при обыкновенной температуре a почти равно 1; $\frac{b}{T}$ — очень мало; $e^{\frac{b}{T}}$ близко к 1. Поэтому для таких веществ приблизительно:

$$\rho = CT. \quad (76)$$

Для слабопроводящих веществ (Se, В и многих соединений) $\frac{b}{T}$ — велико, множитель же T^a имеет малое влияние на удельное сопротивление. Поэтому ρ убывает экспоненциально с температурой. Для проводников переходного типа (Si, Ge и некоторых соединений) a близко к 1; b имеет промежуточное значение и σ имеет минимум при температуре

$$T = \frac{2(\nu+1)(\varphi_0 - \varphi_0')}{(3\nu+4)R}. \quad (77)$$

Автор приводит в своей работе ряд значений для a в формуле $\rho \propto T^a$. Для ряда металлов опытные значения постоянно близки к теоретическим. В частности a больше чем 1,25 для щелочных металлов и меньше для металлов большой валентности, исключая Fe и Ni. Атомная диссоциация должна зависеть: 1) от свойства атома; 2) от структуры тела.

Сверхпроводимость, по Уотерману, может быть вызвана полиморфными превращениями, меняющими разность $\varphi_0 - \phi_0$. Для металлов φ_0 несколько меньше ϕ_0 . Для слабых проводников φ_0 значительно больше ϕ_0 . Формула Уотермана для слабых проводников дает то же. Только вместо T^a поставлено $1 + at + \beta t$. Введение φ_0 и ϕ_0 связывает величину σ с термоэлектронным эффектом и фотоэлектрическим эффектом, а именно: φ_0 и ϕ_0 дают величину работы и энергии освобождения электронов из данного вещества. Для металлов ϕ_0 немного больше φ_0 . Отсюда следует по Уотерману, что переход электронов совершается главным образом через внутриатомное пространство. Для соединений $\varphi_0 > \phi_0$ и электроны, по толкованию Уотермана, в этом случае перемещаются в свободном междоатомном пространстве.

Уотерман отождествляет введенные им постоянные; ϕ_0 с термионной функцией, а φ_0 с фотоэлектрической функцией. Физически это значит, что фотоэлектроны должны выбрасываться из атомов вещества, а термоэлектроны образуются из „уже свободных“ электронов. Такая гипотеза позволяет тесно связать оба эти эффекта с явлением металлической проводимости. Уотерман изменяет обычное выражение для термионного тока и дает такое, более сложное, выражение, принимая n меняющимся с T :

$$i = B'' (vN)^{\frac{1}{v+1}} T \left[2 - \frac{3}{2(v+1)} \right] e^{-\frac{\phi_0}{RT} + \frac{(\varphi_0 - \phi_0)}{(v+1)RT}}, \quad (78)$$

что дает для одновалентного металла:

$$i = B'' N^{\frac{1}{2}} T^{\frac{5}{2}} e^{-(\varphi_0 - \phi_0)/2RT}. \quad (79)$$

Теория Уотермана открывает интересную возможность найти из величин металлической проводимости значения φ_0 и ϕ_0 и сравнить их с непосредственно получаемыми. Затем важно для этой же цели систематическое изучение слабопроводящих тел, особенно близ минимумов их сопротивления и в точках полиморфных превращений. Для металлических соединений φ_0 значительно больше ϕ_0 . Например, для CuO $\varphi_0 = 5$ В, $\phi_0 = 0,35$ В. И $\varphi_0 - \phi_0 = 4,65$. Откуда удельное сопроти-

вление CuO должно быть пропорционально $Te^{\frac{(\varphi_0 - \phi_0)}{2RT}} = Te^{\frac{18000}{T}}$. Теория Уотермана дает возможность установить зависимость электропроводности от освещения. Для слабых проводников поглощение света

должно изменять $\varphi_0 - \phi_0$ и увеличивать электропроводность. Этим Уотерман объяснил изменение сопротивления молибдена [65]. Влияние света скажется значительно в тех случаях, где велик экспоненциальный множитель. Поэтому электропроводность металлов при освещении их должна изменяться при низких температурах. Поглощение света облегчает выделение или диссоциацию электронов и увеличивает их концентрацию.

Работа Уотермана весьма ценна в том отношении, что она охватывает весьма широкий круг проводников, в частности полупроводники и соединения металлов, обладающие металлической проводимостью. В ней детально разработаны многие вопросы теории металлической проводимости, раньше оставленные в тени, например влияние валентности, освещения, и поставлен на очередь ряд вопросов, ожидающих разрешения экспериментальным путем.

13. ВЛИЯНИЕ АТОМНОГО ВЕСА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ.

Сопоставление величины электропроводности металлов с их атомным весом повело к ряду попыток установить закономерную связь между этими величинами. Шиманк [55] указал, что для низких температур кривые сопротивления разных металлов $\frac{\rho_t}{\rho_{273}}$ идут в порядке их атомных частот. Периодическое изменение электропроводности с атомным весом элементов было проанализировано в работах Бенедикса [21] и И. Е. Грюнейзена [20]. Бенедикс характеризует каждый элемент его атомной электропроводностью. Под этим он понимает произведение из удельной электропроводности элемента K на атомный его объем V . Исходя из теоретических соображений, Бенедикс принимает выражение KV пропорциональным γ , частоте атомных колебаний, т.-е.:

$$\frac{KV}{\gamma} = \text{const} = C, \quad (80)$$

где постоянная C характеризует электропроводность данного вещества. При рассмотрении изменения величины C с атомным весом элементов получается: 1) наибольшее значение C имеют элементы первой группы в своем полупериоде; 2) в то время, как из элементов первой группы: K, Rb, Cs имеют большие значения C , Cu, Ag, Au, также принадлежащие к первой группе, имеют малые значения. В общем изменение C идет параллельно изменению атомного объема V . Грюнейзен также пользуется величиной атомной электропроводности, но сравнивает ее для разных атомов не при одной и той же температуре, а при температурах, составляющих одну и ту же часть, например $\frac{1}{2}$, некоторой

характеристической температуры θ_r каждого вещества. Грюнейзен дает для величины удельного сопротивления металлов w значение:

$$w = \text{const} \left(\frac{T}{\theta_r} \right) F \left(\frac{T}{\theta_r} \right), \quad (81)$$

где F есть универсальная функция Дебая для удельных теплот. С помощью этого выражения, зная θ_r для данного металла можно вычислить атомную электропроводность по Грюнейзену. Если взять

$$T = \frac{1}{2} \theta_r, \quad \text{то} \quad K_{\frac{1}{2}}^{br} \cdot V = \text{const} = C' \quad (82)$$

для данного элемента. Если сравнить изменение постоянных C и C' Бенедикса и Грюнейзена с атомным весом, то ход изменений в общем сходен. Тому же вопросу посвящена работа Симона [54]. В то время как Бенедикс и Грюнейзен устанавливают величину атомной электропроводности, разделяя величину K удельной проводимости на $\frac{1}{V}$, число грамм-атомов в 1 см^3 , Симон вводит условие, чтобы величина электропроводности была отнесена к грамм-атому в форме куба. Электропроводность всякого такого куба, взятая перпендикулярно к одной из его граней, выражается произведением $KV^{\frac{1}{3}}$. Эту величину Симон предлагает рассматривать, как меру атомной проводимости; при этом K относится к тем же „соответственным“ температурам, что и у Грюнейзена. При сопоставлении значений $KV^{\frac{1}{3}}$ по Симону для разных элементов периодической системы, получается, что $KV^{\frac{1}{3}}$ очень велико для Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au и значительно меньше для остальных элементов, т.-е. все члены первой группы периодической системы имеют наибольшее значение атомной проводимости.

Наконец З. Эпштейн [17] указал, что для элементов с поликристаллической структурой мерой средней междоатомной электропроводности может служить выражение

$$CK_{\frac{1}{3}} V^{\frac{1}{3}}, \quad (83)$$

Температуры τ , при которых измеряется электропроводность K , должны быть, для получения сравнимой (адекватной) меры электропроводности элементов, выбраны таким образом, чтобы они составляли для всех элементов одну и ту же долю величины температуры кипения этих элементов при нормальном давлении. Вычисленные таким образом значения $K_{\frac{1}{3}} V^{\frac{1}{3}}$ дают закономерные изменения в периодической системе элементов.

14. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И СТРОЕНИЕ.

Резюмируя рассмотренные теории Штарка, Вина, Томпсона и др., мы должны признать, что создание новой, более совершенной теории металлической проводимости, детально развитой и охватывающей всю ей принадлежащую обширную область физических явлений, включая сюда термоэлектрические, гальвано- и термомагнитные явления, является делом будущего. Но из рассмотрения накопленного опытного материала намечаются те пути, по которым можно ожидать плодотворного развития теории. Старые теории не учли в исчерпывающей мере строения проводника и вызываемых изменением этого строения несомненных результатов. Теперь у нас имеется некоторый материал относительно кристаллического строения твердых металлов, который позволяет разделить металлические проводники на жидкие, физически однородные (ртуть, расплавленные металлы) и твердые металлы, обычно состоящие из конгломератов мелких кристаллов. В случае химически „чистого“ ¹⁾ металла, соединение кристаллов различной величины, разделенных друг от друга геометрическими поверхностями, которые мы назовем поверхностями контакта и через которые должен проходить электрический ток, переходя от одного кристалла к другому. Размеры кристаллов данного металла бывают различны и зависят от тепловой и механической обработки металла. Большинство металлов и сплавов литых, обработанных горячим способом, имеет от 60 до 120 кристаллов на 1 лин. дюйм (см. Carpenter, Natue 1923, № 2805), т.е. от 216 000 до 1 728 000 кристаллических зерен на 1 см³. Часто, особенно для стали, размеры кристаллических зерен меньше. В тянутой проволоке, обычно применяемой для электрических измерений, размеры еще меньше. В проволоке молибдена, как нашел Сайкс, их более, чем 2 000 на 1 см. С увеличением числа зерен соответственно возрастает и площадь контактных поверхностей. Металлы могут быть приведены в состояние такого распыления, когда нельзя обнаружить кристаллов. Это распыленное состояние, повидимому, имеет некоторое сходство с жидким, и его называют аморфным. Такое строение, например, имеет калий при обыкновенной температуре, как нашел Мак Кеган (1922 г.). При $t = -150^\circ$ у калия обнаруживается явственно кристаллическое строение. При благоприятных условиях металлические кристаллы могут достигать значительной величины. Так, Осмонд и Фремон еще в 1905 году (С. R. 1905) исследовали кристаллы железа в несколько см³. Совер в 1912 году обнаружил, что при осторожном

¹⁾ Ф. Томпсон [60] приводит состав одного из „чистых“ металлов, а именно железа:

железо	99,87 %;	марганец . . .	0,03 %;
углерод	0,049 %;	сера	0,02 %
кремний	0,04 %;	фосфор	0,016 %

растягивании и затем нагревании металла получают кристаллы больших размеров. Г. Карпентер описал способ получения кристаллов алюминия от 0,5 до 2 куб. дюймов. В последние годы уже разработаны точные методы получения таких монокристалльных металлов.

Давно известно (см., напр., Морен, Физические состояния материи, 1912, стр. 98), что в зависимости от величины кристаллических зерен изменяются физические свойства металла, в частности свойства электрические. Так пластинка обыкновенного серебра и серебряная пластинка, получившая отковки мелкозернистое строение, будучи погружены в разбавленную кислоту, получают небольшую разность потенциала (около $\frac{1}{10}$ V), как два различных металла. Из двух таких разновидностей серебра можно составить термоэлектрическую пару с ТЭДС в 0,17 микровольт на 1° C. (Для пары Ag—Cu ТЭДС составит, например, 0,28 микровольт на 1° C). Ni при тех же условиях дает еще большие электродвижущие силы, нежели Ag. Изменение удельного электрического сопротивления в зависимости от числа n кристаллических зерен в 1 см длины исследовал Томпсон [60] для „чистого“ железа (99,87%), изменяя число кристаллов n на 1 лин. см от 10 до 690. Он получил такие результаты:

"	Удельное сопротивление ρ_n	Разница
690	7,986	$\rho_{690} - \rho_{426} = 0,423$
426	7,563	$\rho_{690} - \rho_{343} = 0,473$
343	7,513	$\rho_{690} - \rho_{276} = 0,735$
276	7,251	$\rho_{690} - \rho_{10} = 0,834$
10	7,152	

Отсюда он получил для удельного сопротивления железа, не содержащего аморфных слоев, а только одни кристаллы такое выражение:

$$\rho = 6,83 + 1,72n \cdot 10^{-3} \text{ микроома на } 1 \text{ см}^3. \quad (84)$$

Это установленное Ф. Томпсоном изменение сопротивления железа от 7,986 до 7,152 при изменении размеров кристаллов убедительно говорит за то, что характер кристаллического строения влияет на величину электропроводности.

Если мы имеем чистый металл, то возможны два случая при рассмотрении его кристаллического строения: 1) когда кристаллы непосредственно соприкасаются между собою и 2) когда они разделены тонкими слоями аморфного металла. Как в первом, так и в особенности

во втором случае возникает вопрос о роли пограничных поверхностей, которые мы называли контактными. К сожалению, этот вопрос почти не разработан в настоящее время, и относительно него можно лишь сделать более или менее вероятные предположения. Во втором случае мы можем ожидать возникновения добавочного переходного сопротивления вследствие внутренних термоэлектрических явлений на поверхностях контакта кристаллического и аморфного металла согласно гипотезе Рэля [47].

Штейнберг [57], исследуя тонкие слои Ag, Cu, Fe и сопоставляя их электропроводность с проводимостью сплошных масс металла, пришел к заключению, что сопротивление этих металлов возрастает с уменьшением размеров кристаллических зерен и возрастанием числа мест контакта. Поэтому построение удовлетворительной теории электропроводности требует надлежащего внимания к вопросам влияния структуры на величину электропроводности.

15. Итоги обзора.

Обзор появившихся за последние 15 лет наиболее важных теоретических работ по объяснению явлений металлической проводимости заставляет сделать следующие заключения:

1. Внутри металла создаются условия, благоприятствующие свободному отделению электронов от атома. Равна ли работа отделения 0 или же некоторой величине q — решить это пока с достаточной определенностью нельзя. Вероятно, что эта величина q , по крайней мере, для проводников с малой проводимостью (полуметаллы, соединения) отлична от нуля (Уотерман). Во всяком случае достаточное сближение атомов и наложение создаваемых ими электромагнитных полей облегчает освобождение электронов от действия удерживающих их внутриатомных сил. В пользу этого соображения говорит то обстоятельство, что уменьшение объема металла очень часто увеличивает его электропроводность.

2. Отделение электрона от атома и его свободное существование не следует смешивать со свободным перемещением электрона. Повидимому пространственное перемещение электрона ограничено либо определенными поверхностями или линиями (Штарк), либо каналами, связанными со строением кристаллической решетки (Дж. Томсон, 2 теория; II. Бриджмен). Увеличение амплитуды атомных колебаний с температурой ограничивает пути возможных перемещений электронов и является одной из важнейших причин, увеличивающих сопротивление металлов (Бриджмен).

3. Частота атомных колебаний является важным фактором для перемещения электронов (Бриджмен, Вин, Верейде). Однако связь между частотой атомных колебаний и величиной электропроводности у разных авторов имеет различное истолкование и характер.

4. Тесная связь между электропроводностью и законами атомных колебаний ставит теорию металлической проводимости в зависимость от теории строения твердого тела.

5. Вопрос об энергии движущихся электронов и ее зависимости от температуры окончательно, повидимому, не разрешен. Намечается в общем наделение электрона ничтожным количеством тепловой энергии сравнительно с энергией атомных колебаний (Дж. Томсон, Г. Лоренц, Борелиус, и др.). Не отвергнута вполне зависимость энергии электрона от температуры.

6. Свободный пробег электронов под действием электрического поля значительно меньше межатомного расстояния (Бриджмен, Борелиус, Штарк, Дж. Томсон, 2 теория.)

7. Громадная величина электропроводности, наблюдаемая у чистых металлов близ $T=0$ abs. обусловлена прежде всего отсутствием атомных колебаний, упрощающим перемещение электронов внутри металла.

8. С увеличением валентности металла изменяется число участвующих в переносе тока электронов (Верейде, Уотерман). Связь между электропроводностью и валентностью наиболее отчетливо разработана в теории, данной Уотерманом.

9. Наиболее простой механизм проводимости следует признать у однокристаллических чистых металлов. Всякое усложнение структуры и химического состава усложняет механизм явлений электропроводимости (сплавы, соединения металлов).

10. Изменение структуры металлов вызывает изменение их проводимости (Ф. Томпсон) и других электрических свойств, не учтенное в достаточной мере всеми существующими теориями металлической проводимости.

11. Изучение микроструктуры металлов и строения их кристаллической решетки открывает путь к количественной разработке вопросов металлической проводимости (Дж. Томпсон) и установления связи их с механизмом тепловых явлений (П. Бриджмен).

16. ЛИТЕРАТУРА:

1. K. Baedeker. Phys. ZS. 11, p. 809, 1910.
2. C. Benedicks. Jahrb. d. Rad. u. El. 13, p. 351, 1916; 14, p. 471, 1917.
3. P. W. Bridgman. Phys. Rev. 9, p. 269—89, 1917; 19, p. 114—134, 1922.
" Proc. Americ. Acad. 52, 1917. Proc. Nation. Ac. Amer. 3, p. 10, 1917.
4. N. Bohr. Stüdier over Metallernes Eléctrontheori, Diss. Copenhagen, 1911.
5. N. Bohr u. D. Coster. ZS. für Physik. 12, p. 342, 1923.
6. T. Bialobjeski. Phil. Mag. (6) 45, p. 168, 1923.
7. A. Bramlay. Phil. Mag. (6) 46, p. 1053, 1923.
8. G. Borelius. Annal. d. Physik 57, p. 231, 1918; 57, p. 278—87, 1918; 58, p. 489, 1919.
" Phil. Mag. (6) 40, p. 746, 1920.
9. H. Cassel. ZS. für Physik 31, p. 477, 1925.

10. J. Clay. Jahrb. d. Rad. u. El. 8, p. 383, 1911; 12, p. 209, 1915; 19, p. 59, 1922.
Diss. Leiden, 1908; Comm. Phys. Lab. Leiden № 107d, p. 31, 1908.
11. C. Crommelin. Phys. ZS. 21, p. 274, p. 300, p. 331, 1920. Jahrb. d. Rad. u. El. 19, p. 33, 1922.
К. Кромелин. Успехи физ. наук 5, вып. II, p. 161—76, 1925.
12. P. Drüde. Annal. d. Physik. 1, p. 566, 1900; 3, p. 369, p. 514, p. 389, 1900; 7, p. 687, 1902.
„ Phys. ZS. 1, p. 161, 1900; Intern. Electr. Congr. St. Louis 1, p. 317, 1904; Jons, Electrons, Corpuscles, p. 162, 1905.
13. P. Debye. Annal. d. Phys. 33, p. 441, 1910.
14. J. Dewar and I. Fleming. Phil. Mag. (5) 36, p. 271, 1893; 40, p. 303, 1895; Proc. Roy. Soc. London, 60, p. 72, 1893; 60, p. 425, 1897; Electrician 37, p. 267, 1896.
15. Evan Everdingen. Arch. Néerl. (2) 6, p. 294, 1901; Comm. Phys. Lab. Leiden. 72, p. 1, 1901.
16. A. Einstein. Het Natuurk Lab. Leiden. Jubelband H. K. Onnes. Leiden. 1922, p. 429.
17. Z. Epstein. ZS. für Physik 32, p. 620, 1925; Жур. Р. Ф. У. О. 57, p. 341, 1925.
18. J. Frenkel. ZS. für Physik 29, p. 214, 1924.
19. R. Gans. Annal. d. Phys. 20, p. 293, 1906.
20. W. Giese. Wied. Annal. 37, p. 576, 1889.
21. P. Gruner. Verh. D. Phys. Ges. (6), p. 509, 1908; Phys. ZS. 10, p. 48, 1909.
22. E. Grüneisen. Ber. D. Phys. Ges. 20, 1918; 15, p. 186—200, 1913; Annal. d. Phys. 39, p. 276, 1912; Phys. ZS. 19, p. 382, 1918.
23. L. Holborn. Annal. d. Phys. 6, p. 242, 1901.
24. L. Holborn u. Wien. Wied. Annal. 59, p. 211, 1896.
25. H. Höjendahl. Phil. Mag. (6) 48, p. 349, 1924.
26. F. Haber. Ber. d. D. Chem. Ges. p. 506, 1919.
27. F. Hauer. Annal. d. Phys. 51, p. 215, 1916.
28. E. H. Hall. Proc. Americ. Acad. 50, p. 67, 1914; Proc. Nat. Acad. Sc. 3, p. 163, 1917.
29. G. Jäger. Wien. Ber. 117, p. 843, 869, 1908.
30. J. Jeans. Phil. Mag. (6), 17, p. 773, 1909.
31. I. Königsberger. Phys. ZS. 8, p. 237, 1907; Jahrb. d. Rad. u. El. 1, p. 158, 1907; Annal. d. Phys. 32, p. 179, 1910.
32. W. H. Keesom. Phys. ZS. 14, p. 670, 1913; Versl. Akad. Amsterdam. Mai, 1913. Suppl. № 306.
33. J. Kunz. Phil. Mag. (6) 16, p. 764, 1908.
34. Lord Kelvin. Phil. Mag. (6), 3, p. 257, 1902.
35. E. Kretschmann. Annal. d. Phys. 74, p. 405, 448, 1924.
36. H. Kamerlingh-Onnes. Comm. Phys. Lab. Leiden. № 99, № 119, 120b, 122b, 124c, 133a, be, d, 139f, 140b, c, 141b; Suppl. № 29, 34b, 35; 4 Conseil de Physique Solvay 1924. Suppl. № 50a.
37. H. Kamerlingh-Onnes u. G. Holst. Comm. Leid. № 141a, 142a.
38. H. Kamerlingh-Onnes u. W. Tüyn. Comm. Leid. № 160, 167a.
39. H. Kamerlingh-Onnes u. I. Clay. Comm. Leid. 95d, 99c, 107c, 197; Suppl. № 17.
40. G. H. Livens. Phil. Mag. (6) 29, p. 173, 425, 1915; 30, p. 105, 112, 287, 434, 549, 1915.
41. F. A. Lindemann. Sitz. Ber. Berlin 1911, p. 316.
42. H. A. Lorentz. Versl. Akad. Amsterdam. 11, p. 729, 1903; Proc. Roy. Acad. Amstrd. 3, p. 608, 1903; 7, p. 438, 585, 684; Versl. Akad. Amsterd. 13, p. 493, 1904; p. 565, 710, 1905; Ergebnisse und Probleme d. Elektronentheorie, p. 43, 1905.
43. L. Lorentz. Wied. Annal. 13, p. 422, 582, 1881.
44. Mc Lennan. Natur 112, p. 135, 1923.
45. W. Meissner. Naturwiss. 1925, p. 695. Jahrb. d. Rad. u. El. 17, p. 229, 1920; Phys. ZS, p. 689, 1925.
46. W. Nernst. Sitz. Ber. Berlin 1911, p. 311.

47. Lord Rayleigh. Sc. Papers 4, p. 232.
 48. E. Riecke. Wied. Annal. 66, p. 353, 545, 1190; 1898; Gött. Nachr. 1898, p. 48, 137; Annal. d. Phys. (4), 4, p. 378, 1901; Phys. ZS. 2, p. 217, 1901; 3, p. 182, 1902; 10, p. 508, 1909; Jahrb. d. Rad. u. El. 3, p. 24, 1906.
 49. O. W. Richardson. Phil. Mag. (6) 23, p. 594, 1912; 30, p. 295, 1915.
 50. M. Reinganum. Annal. d. Phys. 2, p. 398, 1900; Phys. ZS. 10, p. 355, 645, 1909; 11, p. 673, 1910.
 51. F. B. Silsbee. Journ. Wash. Acad. Sc. J. 6, p. 597, 1916; Bul. Bureau Standards 14, p. 301, 1918, № 307. 1917.
 52. A. Schuster. Phil. Mag. (6) 7, p. 151, 1904.
 53. I. Stark. Jahrb. d. Rad. u. El. 9, p. 188, 1912.
 54. F. Simon. ZS. für. Physik 27, p. 157, 1924; ZS. f. Phys. Chem. 109, p. 136, 1924.
 55. H. Schimank. Annal. d. Phys. 45, p. 706, 1914.
 56. R. Schenk. Phys. ZS. 8, p. 239, 1907; Annal. d. Phys. 32, p. 261, 1910.
 57. Steinberg. Phys. Rev. 21, p. 22, 1923.
 58. Scaupy. Phys. ZS. 1920, p. 597.
 59. J. J. Thomson. Rapp. Congr. Intern. Paris, 1900, 3, p. 138; Journ. inst. Electr. Eng. 38, p. 455, 1907; Electrician. 58, p. 839, 1907; Eclair. Electr. 51, p. 21, 94, 129, 1907; Inst. of Metals J. 14, p. 3, 1915; Natur. 96, p. 494, 1915 (Dec.). Phil. Mag. (6) 30, p. 192, 1915; 44, p. 658, 1922.
 60. F. Thompson, Phil. Mag. (6) 31, p. 357, 1916.
 61. W. Tuyn. Doktor. dissertation. Leiden, 1924.
 62. M. Travers and Gwyer. Proc. Roy. Soc. 74, p. 74, 1915.
 63. T. Wereide. Annal. d. Phys. 55, p. 589, 1918.
 64. W. Wien. Bericht. Berl. Akad. 1913, p. 184; Vorles. über Probl. Theor. Phys p. 29—48, 1913.
 65. A. Watermann. Phys. Rev. 22, p. 259, 1923; 21, p. 511, 1923.
-