

145

40

86 Over abnormale magnetische
eigenschappen van enkele zouten
behoorende tot de ijzergroep

B. H. SCHULTZ

**BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA**

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

Universiteit Leiden



1 481 409 4

Over abnormale magnetische
eigenschappen van enkele zouten
behoorende tot de ijzergroep

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN
DEN GRAD VAN DOCTOR IN DE WET-
SEN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP DRING VAN
DEN HOUTEN RECHTERMR. G. P. B. J.
MULLER EN HONNOR. ENAMEN IN DE FACUL-
TEIT DER LETTEREN EN WETENSCHAPPEN,
VOOR DE FACULTEIT DER WETEN-

OVER ABNORMALE MAGNETISCHE EIGENSCHAPPEN VAN
ENKELE ZOUTEN BEHOORENDE TOT DE IJZERGROEP

MATTHOLOMEOUS HENDRIK SCHULTZ

A. W. VAN NELLENDIJK-ENDE DE WETEN-
SCHAPPEN 1907

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
THE UNIVERSITY OF CHICAGO

Over abnormale magnetische eigenschappen van enkele zouten behoorende tot de ijzergroep

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN
DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS-
EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNI-
VERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN
DEN RECTOR MAGNIFICUS Dr FRED.
MULLER, HOOGLEERAAR IN DE FACUL-
TEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,
VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
DONDERDAG 11 JULI 1940 DES NA-
MIDDAGS TE 5 UUR

DOOR

BARTHOLOMEUS HENDRIK SCHULTZ

GEBOREN TE NIEUW-HELVOET

N.V. DRUKKERIJ V/H. DE ERVEN LOOSJES
HAARLEM 1940

Over abnormale magnetische
eigenschappen van enkele zouten
behoorende tot de ijzergroep

WETENSCHAPPELIJK VERBODEN
DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS-
EN NATUURKUNDE AAR DE RIJESVUL-
VERSCHILT TE LEZEN OP DRAAD VAN
DEN RECTOR MAGNIFICUS G. P. R. D.
MULLER HOOGLEERAR IN DE FACUL-
TEIT DER LETTEREN EN WISWETENSCHAP-
PEN VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE TE VERDIJEN OP
DONDERDAG DEN 11 JULI 1888 DES NA-
MIDDAGS TE 3 OOR

DOOR

HARTHOLOMÆUS HENDRIK SCHULTZ

DOOR HET WETENSCHAPPELIJK VERBODEN

INHOUD.

HOOFDSTUK I. THEORETISCHES.

1. Inleiding	1
2. Oorsprong van de ...	2
3. De ...	3
a) De ...	4
b) De ...	5
c) De ...	6
4. De ...	7
5. De ...	8
6. De ...	9
7. De ...	10
8. De ...	11
9. De ...	12
10. De ...	13
11. De ...	14
12. De ...	15
13. De ...	16
14. De ...	17
15. De ...	18
16. De ...	19
17. De ...	20
18. De ...	21

Promotor:

Prof. Dr. W. J. DE HAAS

HOOFDSTUK II. EXPERIMENTELE ONDERZOEKEN.

1. Inleiding	22
2. Algemeen onderzoek naar de ...	23
3. De ...	24
a) De ...	25
b) De ...	26
c) De ...	27
4. De ...	28
5. De ...	29
6. De ...	30
7. De ...	31
8. De ...	32
9. De ...	33
10. De ...	34
11. De ...	35
12. De ...	36
13. De ...	37
14. De ...	38
15. De ...	39
16. De ...	40
17. De ...	41
18. De ...	42
19. De ...	43
20. De ...	44
21. De ...	45
22. De ...	46
23. De ...	47
24. De ...	48
25. De ...	49
26. De ...	50
27. De ...	51
28. De ...	52
29. De ...	53
30. De ...	54
31. De ...	55
32. De ...	56
33. De ...	57
34. De ...	58
35. De ...	59
36. De ...	60
37. De ...	61
38. De ...	62
39. De ...	63
40. De ...	64
41. De ...	65
42. De ...	66
43. De ...	67
44. De ...	68
45. De ...	69
46. De ...	70
47. De ...	71
48. De ...	72
49. De ...	73
50. De ...	74
51. De ...	75
52. De ...	76
53. De ...	77
54. De ...	78
55. De ...	79
56. De ...	80
57. De ...	81
58. De ...	82
59. De ...	83
60. De ...	84
61. De ...	85
62. De ...	86
63. De ...	87
64. De ...	88
65. De ...	89
66. De ...	90
67. De ...	91
68. De ...	92
69. De ...	93
70. De ...	94
71. De ...	95
72. De ...	96
73. De ...	97
74. De ...	98
75. De ...	99
76. De ...	100

Prof. Dr. W. J. DE HAAS
L'ontologie

I N H O U D.

	Blz.
INLEIDING	1
HOOFDSTUK I. MEETMETHODEN.	
§ 1. Inleiding	5
§ 2. Constructie van de „koppelbalans”	6
§ 3. De meetmethode	10
a) De shuntmethode	10
b) Een tweede methode.	14
c) Een derde methode	15
§ 4. De constante van de koppelbalans	15
§ 5. De temperatuur- en veldmeting	20
§ 6. De nauwkeurigheid van het instrument.	20
§ 7. De elektrische schakeling	22
§ 8. Vergelijking met andere toestellen	24
§ 9. Metingen met de gewone balans	26
§ 10. Het meten van zeer kleine remanenties.	27
HOOFDSTUK II. EXPERIMENTEELE RESULTATEN.	
§ 1. Inleiding	31
§ 2. Algemeene opmerkingen betreffende de metingen	32
§ 3. De meetresultaten.	34
a) CoCl_2	34
b) CoBr_2	49
c) CoF_2	55
d) NiCl_2	58
e) NiF_2	62
f) $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$	65
g) $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	68
h) CrCl_3	72
i) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	78
j) CuF_2	80
k) CuSO_4	85
l) MnSO_4	87
m) MnJ_2	88

	Blz.
n) MnF_2	90
o) MnBr_2	92
p) MnCl_2	94
q) MnO	96
r) MnS , MnSe en MnTe	96
s) FeCl_2	97
t) FeCO_3	97
u) FeSO_4 , NiSO_4 en CoSO_4	98

HOOFDSTUK III. OVER DE INTERPRETATIE DER MEETRESULTATEN.

§ 1. De anomalieën	99
§ 2. Overeenkomsten met het ferromagnetisme.	100
§ 3. Verschillen met het ferromagnetisme	101
§ 4. De aanwezigheid van meerdere niveau's als mogelijke oorzaak van de anomalieën.	104
§ 5. De onderlinge wisselwerkingen	108
§ 6. Een gedeeltelijk ferromagnetisme	114
§ 7. Het partiële ferromagnetisme bij de verschillende zouten	117
a) CrCl_3	117
b) $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$	122
c) $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	123
d) CoF_2 , CuF_2 en CuSO_4	124
e) CoCl_2 , CoBr_2 en NiCl_2	128
§ 8. De oorzaken van een abnormaal groote hardheid	130
§ 9. Het model van LANDAU.	131
§ 10. a) NiF_2	137
b) MnF_2 , MnO , FeCl_2 en MnBr_2	138
SUMMARY	139

INLEIDING.

Op verschillende gebieden van de natuurkunde kan men getroffen worden door het merkwaardige feit, dat de verschijnselen die het eerste ontdekt waren, tenslotte het moeilijkste toegankelijk bleken te zijn voor de theorie. Zoo is het bij de electriciteit met de wrijvings-electriciteit gegaan, bij de mechanica met de gravitatie en bij het magnetisme met de ferromagnetische eigenschappen. Deze verschijnselen vormden het eerste uitgangspunt voor de verdere onderzoekingen, zij zijn ook aanschouwelijker dan de later op deze gebieden ontdekte eigenschappen van de materie en worden daarom terecht bij het schoolonderwijs vooropgesteld.

Bij de quantitative theorie van het ferromagnetisme treden nog steeds groote moeilijkheden op. Dat hier de wisselwerkingen tusschen de elementaire magneetjes een groote rol zouden spelen, werd reeds door EWING¹⁾ verondersteld. Deze kwam op grond van zijn beschouwingen over gekoppelde magneten tot kwalitatief zeer bevredigende resultaten betreffende het magnetisatieproces bij de ferromagnetische metalen.

De oudere theorieën moesten echter steeds van hypothesen betreffende het atomaire magnetische moment, den aard en de grootte der wisselwerkingen, enz. gebruik maken. Ook het verband tusschen het ferromagnetisme en het paramagnetisme was onduidelijk. De eerste stap tot dit verband, kan men zeggen, was het beroemde artikel van LANGEVIN²⁾ over het dia- en het paramag-

¹⁾ J. A. EWING, Proc. roy. Soc. London, A, 48, 342, 1890; Phil. Mag. (5), 30, 205, 1890.

Reeds MAXWELL noemt de onderlinge wisselwerking als een mogelijke oorzaak van het ferromagnetisme. Hij gaat er echter niet verder op in. (Electr. and Magn. II, § 443).

²⁾ P. LANGEVIN, J. Phys. Radium, 4, 678, 1905. Ann. Chim. Phys., (8), 5, 117, 1905.

netisme. De toepassing van de BOLTZMANN-statistiek die hij hierbij gebruikte, veronderstelt natuurlijk, dat er eenige wisselwerking tusschen de verschillende atomen bestaat, waardoor ook de richtingen der atoommomenten beïnvloed worden. De consequente toepassing van de BOLTZMANN-statistiek voerde overigens tot het resultaat dat er geen paramagnetisch moment zou kunnen ontstaan¹⁾. (Zie Mej. J. H. VAN LEEUWEN's dissertatie²⁾ bij Prof. LORENTZ, Leiden 1919). Deze moeilijkheid bestond niet meer in de quantumtheorie, doch we zullen niet verder ingaan op de talrijke feiten en details die door toepassing van de quantummechanica verklaard konden worden.

Voor het ferromagnetisme werd een bijdrage van fundamenteelen aard gegeven door WEISS³⁾, die veronderstelde, dat in elk ferromagneticum een inwendig veld, evenredig met de magnetisatie, aanwezig was. Hiermede slaagde hij erin, het verband te leggen tusschen het ferromagnetisme en het paramagnetisme. De hieruit volgende conclusie betreffende de temperatuurafhankelijkheid van de verzadigingsmagnetisatie, het bestaan van het CURIE-punt, en de calorische eigenschappen van de ferromagnetische materialen waren op een merkwaardige wijze in overeenstemming met het experiment.

Het was een gelukkige greep van WEISS, ook al omdat hierdoor de aandacht meer op de verzadigingswaarde van de ferromagnetische metalen werd gericht, en de vorm der verzadigingskromme op het tweede plan terug werd gebracht.

Een theoretische rechtvaardiging van de hypothese van het inwendige veld werd gegeven door HEISENBERG⁴⁾, die aantoonde dat de zg. Austausch-effecten (vgl. blz. 109) een dergelijke uitwerking konden hebben. Deze rekeningen leidden ertoe, dat men tegenwoordig algemeen deze Austausch-wisselwerkingen als oorzaak voor het ferromagnetisme aanneemt. In het algemeen is het duidelijk, dat een „long-range” wisselwerking aanleiding geeft

¹⁾ Het is eenigszins humoristisch dat er ook een tijd is geweest, dat het diamagnetisme volgens de theorie niet kon bestaan. (P. DUHEM, C. R. Acad. Sci. Paris, 108, 1042, 1889; J. PARKER, Phil. Mag. (5), 32, 253, 1891).

²⁾ „Vraagstukken uit de electronentheorie van het magnetisme”, Leiden, 1919.

³⁾ P. WEISS, J. Phys. Radium, (5), 6, 661, 1907.

⁴⁾ W. HEISENBERG, Z. Phys., 41, 239, 1927.

tot een term in de energie, die formeel opgevat kan worden als veroorzaakt te zijn door een inwendig veld, evenredig met de magnetisatie. Het is echter nog niet mogelijk geweest om in te zien, hoe de Austausch-wisselwerkingen een „long-range” effect met zich mee kunnen brengen. De drie-dimensionaliteit speelt hier een groote rol. In een artikel van ISING bijvoorbeeld ¹⁾ wordt aangetoond, dat volgens de exacte klassieke berekening een keten van dipolen, waarbij slechts de wisselwerking van de naaste burens merkbaar is, niet ferromagnetisch wordt, doch dat de susceptibiliteit onbepaald stijgt bij de nadering van het absolute nulpunt. Een strenge quantummechanische berekening van ditzelfde probleem leverde hetzelfde resultaat ²⁾.

Behalve de moeilijkheid die optreedt bij de berekening van den toestand met minimale vrije energie voor een gegeven kristal, is er ook nog de complicatie, dat de wisselwerking tusschen de electronen voor metalen zoo sterk is, dat men niet zeker weet, welke de beste benadering voor den vorm der wisselwerkings-energie is. Sommige auteurs (BLOCH, SLATER en STONER) gaan uit van beschouwingen over de vrije electronen, andere auteurs (KRAMERS, VAN VLECK) berekenen de wisselwerkingen tusschen in een rooster gerangschikte ionen. In het geval van de door ons onderzochte zouten is zonder twijfel de laatste methode de beste benadering; de atoomafstanden zijn hier grooter dan bij de metalen, de wisselwerkingen zijn kleiner; van vrije electronen is hier geen sprake, het zijn allen isolatoren.

De wet, die WEISS kon afleiden voor de susceptibiliteit van een ferromagneticum boven het CURIE-punt, de z.g. CURIE-WEISS wet werd experimenteel bevestigd gevonden voor nikkel (en voor ijzer in een beperkt temperatuur gebied). Deze zelfde wet bleek echter ook te gelden voor tal van paramagnetische zouten; meestal trad dan echter in deze wet een negatieve CURIE-temperatuur θ op. Slechts bij enkele zouten, nl. bij CoCl_2 , NiCl_2 , CrCl_3 en FeCl_2 werd een positieve θ gevonden. Het was dus interessant om na te gaan of deze zouten nu bij afkoeling tot beneden dit CURIE-punt ferromagnetisch zouden worden. Dit werd reeds door WOLTJER en KAMERLINGH ONNES in 1925 gedaan. Hierbij werd wel een abnormaal gedrag, doch geen ferromagnetisme gevonden. In het jaar 1933

¹⁾ E. ISING, Z. Phys., **31**, 253, 1925.

²⁾ A. H. BETHE, Hdb. d. Phys. XXIV/2.

publiceerde LANDAU een theoretische verhandeling over deze anomalieën; hierop zullen we in hoofdstuk III, § 8 terugkomen.

In de jaren 1935—'37 verschenen publicaties van SCHUBNIKOW en zijn medewerkers over anomalieën die bij deze chloriden in de soortelijke warmte gevonden waren, en over het optreden van kleine remanenties. Hierover komen we bij elk der zouten nog afzonderlijk te spreken.

Nu men tegenwoordig de onderlinge wisselwerkingen der magnetische ionen beter in rekening weet te brengen dan dit vroeger het geval was, zijn tal van experimenteele resultaten, bijvoorbeeld bij proeven over adiabatische demagnetisatie, over ferromagnetisme van verbindingen, over ferromagnetische anisotropie, over magnetostrictie, van belang voor het theoretisch inzicht. Het doel van ons onderzoek was om ook door de resultaten van onze metingen tot de kennis van deze wisselwerkingen bij te dragen.

Tenslotte willen we nog het interessante feit vermelden, dat ook bij de magnetische rotatie van het polarisatievlak van een mesitiet kristal verschijnselen zijn gevonden die geheel analoog zijn aan sommige der door ons onderzochte anomalieën (zie blz. 96). Het zou van belang zijn om van deze kristallen ook de magnetisatie te meten.

EERSTE HOOFDSTUK.

Meetmethoden.

§ 1. Inleiding.

Voor de susceptibiliteitsmetingen bij lage veldsterkten is gebruik gemaakt van een nieuwe methode, die oorspronkelijk ontstaan was naar aanleiding van proeven over adiabatische demagnetisatie. Bij deze proeven was het van belang om als eindveld een laag, constant en homogeen magneetveld te kunnen gebruiken. De voordeelen hiervan voor deze metingen liggen voor de hand. In het algemeen voldoet een magnetometrische methode aan deze voorwaarden. Een dergelijke methode werd daarom ontwikkeld, en in het voorloopige stadium waarin zij in April 1938 verkeerde, bleek zij ook zeer geschikt voor het onderzoek naar de magnetische eigenschappen van de anhydrische zouten. In den tusschentijd is voor de proeven over adiabatische ontmagnetisatie de wisselstroom-methode veel verder ontwikkeld tot een zeer gevoelige en nauwkeurige methode. In § 7 zullen we de nauwkeurigheid en de gevoeligheid van het door ons gebruikte apparaat bespreken en deze in § 8 vergelijken met die van eenige andere methoden.

In § 3 zal blijken, dat het nieuwe apparaat, de „koppelbalans” bij een bepaalde werkwijze in het bijzonder geschikt is voor het ontdekken en het meten van een veldafhankelijkheid van de magnetische susceptibiliteit, zooals die door WOLTJER en KAMERLINGH ONNES bij eenige anhydrische zouten gevonden was. Toch is voor de metingen bij hoogere veldsterkten van een gewone balans gebruik gemaakt. De grootere magneten die hiervoor noodig waren, konden nl. slechts telkens gedurende korten tijd beschikbaar gesteld worden, zoodat de tijd ontbrak het nieuwe apparaat behoorlijk op deze magneten te monteeren.

§ 2. *Constructie van de „koppelbalans”.*

Een magnetometrische methode waarbij van magneetnaaldjes gebruik gemaakt wordt, leek ons niet doelmatig, omdat het noodig was de metingen zoowel in zeer lage als in zeer hoge velden te kunnen verrichten. Bovendien kan men de sterkte van magneetnaaldjes niet tijdens de metingen controleeren, of meetbaar veranderen, zoodat men dus zou moeten vertrouwen op de onveranderlijkheid van de sterkte en van den stand der naaldjes.

We hebben daarom in plaats van twee magneetnaalden twee stellen horizontale cirkelvormige draadwindingen genomen. Een afbeelding van het toestel vindt men in fig. 1. Het eigenlijke balansje bevindt zich in het ondereinde van het toestel. De twee stellen cirkelvormige draadwindingen (*B*) zijn gewonden op het boven- en ondereinde van een galaliet-buisje (*A*) dat zeer dunwandig is (wanddikte 0,1 mm.). Aan dit galaliet-buisje zijn twee kwartspuntjes gelakt, iets boven het zwaartepunt van het buisje. Zij dragen het galaliet-buisje en staan in kleine agathen pannen (*C*). Het buisje met de beide stellen windingen kan dus vrij slingeren om de door de twee kwartspuntjes gedefinieerde as, en is dus a. h. w. een licht balansje dat in het geheel ongeveer 1,3 gram weegt. De agathen pannen (*C*) waren ieder gelakt aan een koperen staafje, dat op zijn beurt bevestigd was aan het ondereinde van een glazen buis die tot bovenin het toestel loopt. Deze buis moest om redenen van technischen aard vrij lang zijn (85 cm) zoodat het noodig was het trillen van het ondereinde tegen te gaan, door middel van eenige nieuw-zilveren veeren (*J*).

Wanneer nu door de twee stellen windingen (*B*) gelijke en tegengesteld gerichte stroomen gaan, zullen door het magneetveld koppels worden uitgeoefend die in het algemeen niet precies gelijk zijn, omdat het veld ter plaatse van de twee stellen windingen niet precies even sterk is en ook de twee spoeltjes niet precies evengroot zijn. We zullen de grootheden die op de bovenste windingen betrekking hebben met den index 1 aanduiden, en de grootheden voor het onderste stel windingen met den index 2. Voor het door het magneetveld uitgeoefende koppel kunnen we dan schrijven

$$c_1 H_1 i_1 - c_2 H_2 i_2,$$

waarin H_1 en H_2 de magnetische velden ter plaatse van de beide spoeltjes voorstellen, en c_1 en c_2 twee geometrische constanten zijn.

Door dit koppel zal het balansje een kleine uitslag krijgen. Het

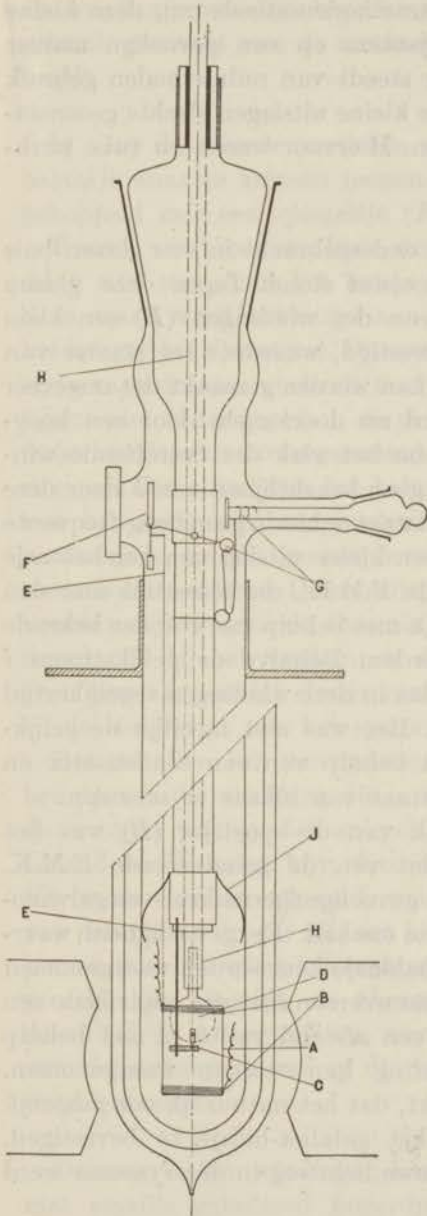


Fig. 1a

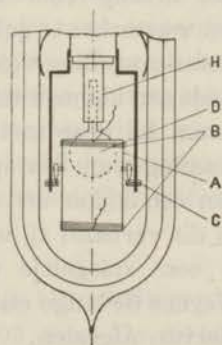


Fig. 1b

gaat er nu bij de gevolgde meetmethoden steeds om, deze kleine draaiingen van het spoeltjes-systeem op een gevoelige manier waar te nemen. Daar we echter steeds van nulmethoden gebruik gemaakt hebben, behoeften deze kleine uitslagen slechts geconstateerd en niet gemeten te worden. Hiervoor waren nu twee werkwijzen mogelijk.

a). Het geheele systeem was ondergebracht in een glazen buis die op haar beurt in de koelvloeistof stond. Tegen deze glazen buis werd nu ter hoogte van een der windingen (B) een klein spoeltje aan den buitenkant bevestigd, waardoor ter plaatse van deze windingen een klein veld h kan worden gemaakt dat ongeveer horizontaal is. Dit spoeltje werd nu doorlopen door een hoog-frequenten wisselstroom. Staat nu het vlak der betreffende windingen (B) zóó, dat er in totaal geen krachtlijnen van h door deze windingen omvat worden, dan ontstaat er hierin geen hoog-frequent geïnduceerde E.M.K. Doch bij een kleine uitslag van het balansje ontstaat er wel een geïnduceerde E.M.K., die toeneemt met den draaiingshoek, en die gemakkelijk met behulp van een der bekende methoden aangetoond kan worden. Behalve de gelijkstroom i die het spoeltje doorloopt, is er dus in deze windingen tegelijkertijd ook een wisselstroom aanwezig. Het was niet moeilijk de gelijkstroom en de wisselstroom met behulp van een condensator en een smoorspoel buiten de cryostaat van elkaar te scheiden.

Wegens het groote oppervlak van de spoeltjes (B) was het niet noodig voor het aantoonen van de geïnduceerde E.M.K. een versterker te gebruiken. Een gevoelige thermokruis- en galvanometer-opstelling voldeed aan onze eischen. De gevoeligheid waarmede een kleine uitslag van het balansje kon worden waargenomen kwam bij deze methode ongeveer overeen met die, waarmede een draaiing van een spiegeltje op een afstand van 3 m met behulp van een kijker en schaalverdeling kan worden waargenomen. In dit verband zij nog opgemerkt, dat het natuurlijk ook mogelijk is een spiegeltje direct aan het galaliet-buisje te bevestigen. Wegens de lange en tamelijk nauwe lichtweg in de cryostaat werd hiervan afgezien.

Deze methode is dus zeer gevoelig, doch zij heeft een bezwaar. Het is nl. niet mogelijk om binnen de cryostaat metalen onderdeelen te gebruiken in de nabijheid van het spoeltje, wegens de wervelstroom die hierin door het hoogfrequente veld worden opgewekt.

Om vrij te zijn van deze beperking hebben we naderhand uitsluitend gebruik gemaakt van de methode die in het volgende beschreven wordt.

b). Bij de tweede methode om de kleine uitslagen van het balansje waar te kunnen nemen werd het buisje (*A*) mechanisch gekoppeld met een spiegeltje (*F*) boven in het apparaat.

Hiertoe werd met een klein druppeltje lak een dunne draad (*E*), dikte 0,05 mm., aan het buisje bevestigd. Het andere einde van deze draad werd bevestigd aan een horizontaal staafje, dat aan het spiegeltje (*F*) vast zat. Dit spiegeltje kan om zijn scherp geslepen onderkant draaien en heeft door een klein overwichtje, dat in de figuur niet is aangegeven, de neiging om voorover te vallen. Het trekt hierdoor de bovengenoemde koperdraad strak. Een verandering van den stand van het balansje heeft dus een kleine draaiing van het spiegeltje ten gevolge. Het spreekt vanzelf dat het in mechanisch opzicht gecompliceerde systeem niet een goed constanten nulstand had. Deze verliep gedurende de metingen langzaam, voornamelijk wegens de thermische lengteveranderingen van den draad (*E*) bij het verdampen der koelvloeistof. Dit was echter geen bezwaar, omdat steeds van nulmethoden is gebruik gemaakt en de slingertijd van het systeem kort was, 0,3 tot 0,5 sec.

Het instellen van den nulstand van buiten af was mogelijk met behulp van de inrichting die in fig. 1 zichtbaar is: De hoogte van de armpjes waarop het spiegeltje kon slingeren kon nl. worden veranderd. Wanneer bijv. door draaien aan het slijpstuk de draad (*G*) verder wordt opgerold, maken de armpjes aan weerszijden van den glazen drager (*H*) een kleine beweging waardoor de draagpunten van het spiegeltje omhoog komen. Het was op deze manier gemakkelijk mogelijk de thermische lengteverandering van de draad (*E*) te compenseeren, wanneer bijvoorbeeld de temperatuur van kamertemperatuur op die van vloeibare stikstof of waterstof werd gebracht.

De twee stellen windingen bestaan ieder uit 110 windingen van met emaille geïsoleerd koperdraad van 0,03 mm. De diameter van het galaliet-buisje waarop zij gewikkeld zijn is 20 mm. Zij vormen hierop een smal bundeltje draden, zoodat het voor de berekening van de optredende koppels geoorloofd is te rekenen met een eenvoudige cirkelvormige stroomgeleider. De onderlinge afstand

van de beide spoeltjes is 2,9 cm. De toevoerdraden van elk stel windingen zijn zorgvuldig vertwijnd en daarna gesimaliseerd. De draden worden naar buiten doorgevoerd in het bovenste deel van het toestel dat niet koud wordt.

De te onderzoeken stof wordt in een glazen of koperen bolletje gedaan. Dit kan vrij van het galaliet-buisje op en neer bewogen worden langs de verticale as. Het steeltje ervan is klemmend geschoven in de binnenste centrale buis (H), die boven in het apparaat, via een pakkingbusje naar buiten doorloopt. Deze buis (H) draagt bovenaan een verticale schaalverdeeling. Door haar op en neer te bewegen kan men dus het praeparaat van buiten af de gewenschte hoogte geven en deze (met behulp van een nonius) aflezen.

Om het praeparaat een in de dwarsrichtingen goed gedefinieerde plaats te geven, is de buis (H) waaraan het praeparaat bevestigd is, van buiten geslepen over een lengte van ongeveer 10 cm aan het ondereinde. Zij schuift binnen in de glazen buis waaraan het balansje vastgemaakt is en die onderaan iets vernauwd en daar inwendig geslepen is, zoodat de twee buizen onderaan goed in elkaar passen, en gemakkelijk ten opzichte van elkaar op en neer bewogen kunnen worden, zonder eenige ruimte in horizontale richting.

§ 3. De meetmethode.

Wanneer de spoeltjes door stroomen i_1 en i_2 in tegengestelde richtingen worden doorlopen, treedt er in een magnetveld, dat ter plaatse van de spoeltjes de waarden H_1 en H_2 heeft, een koppel op, dat gegeven wordt door

$$c_1 i_1 H_1 - c_2 i_2 H_2.$$

Plaatst men nu een praeparaat in een der beide windingen, dan oefent het hierop een koppel uit dat evenredig is met zijn magnetisatie σ_1 ; ook op het andere spoeltje zal het een kleine werking hebben. Staat het bijvoorbeeld in het bovenste spoeltje (1) dan wordt het genoemde koppel:

$$(k_1 i_1 + \epsilon_2 i_2) \sigma_1$$

waarin k_1 en ϵ_2 geometrische constanten zijn, en σ_1 de magnetisatie der stof in het veld H_1 . Natuurlijk is $\epsilon_2 \ll k_1$.

Dit koppel kan men nu op verschillende manieren meten.

a) De shuntmethode.

Deze methode is voor al onze metingen gebruikt en daarom zullen we haar in detail bespreken.

Om het principe ervan duidelijk te maken zullen we terwille van de overzichtelijkheid eerst een geïdealiseerd geval behandelen.

1. Benaderende berekening.

Hierbij zullen we veronderstellen, dat het veld volkomen homogeen is, de twee spoeltjes geheel gelijk zijn en ϵ_2 te verwaarloozen is ten opzichte van k_1 .

In afwezigheid van het praeparaat is er dan geen koppel wanneer $i_1 = i_2$, want de beide spoeltjes ondervinden dan gelijke en tegengestelde koppels. Brengen we nu het praeparaat in het bovenste spoeltje dan veroorzaakt het hierop een koppel $ki_1\sigma$, dat op verschillende manieren gemeten kan worden.

a) Is de magnetisatie van de stof positief (dus para- of ferromagnetisch), dan brengt men een shunt aan op het spoeltje 1. Zij de weerstand van dit spoeltje r , de shuntweerstand R . Door deze shunt wordt de stroom i_1 in dit spoeltje meetbaar verminderd en dus ook het koppel dat het magneetveld erop uitoefent. De koppels door het magneetveld op de beide spoeltjes uitgeoefend zijn nu dus niet meer gelijk. Door nu R te variëren, kan men bereiken, dat het door het praeparaat ontstane koppel gecompenseerd wordt door dit kleine verschil van de koppels van het magneetveld op de beide spoeltjes. Dan is dus het totale koppel weer nul en men neemt dus weer geen uitslag waar, wanneer de meetstroom veranderd, bijvoorbeeld gecommuteerd wordt. We hebben dan:

$$c i_1 H - c i_2 H + k i_1 \sigma = 0, \quad (1)$$

terwijl
$$i_1(1 + r/R) = i_2.$$

Hieruit volgt

$$\sigma/H = c/k \cdot r/R. \quad (2)$$

Zoals te verwachten was, is de waarde van de shuntverhouding die noodig is voor de compensatie, onafhankelijk van de grootte van den gebruikte meetstroom i_2 . Deze bepaalt slechts de gevoeligheid waarmede de compensatie beoordeeld kan worden.

Het voor de compensatie gebruikte koppel is evenredig met H , en wanneer men een gewone paramagnetische stof heeft, is de magnetisatie en dus ook het door het praeparaat uitgeoefende

koppel eveneens evenredig met H . De voor de compensatie ingestelde waarde van de shuntverhouding is dan voor alle velden de zelfde (dit volgt ook direct uit de formule). Heeft men deze dus voor één veld gevonden dan blijft de compensatie bestaan wanneer men dan het veld gaat veranderen. Alleen de gevoeligheid waarmee de compensatie beoordeeld wordt is natuurlijk bij de hooge velden grooter. Deze methode heeft dus twee voordeelen. Ten eerste ziet men een kleine veld-afhankelijkheid van de susceptibiliteit direct onder het meten, en verder heeft men voor de berekening van de susceptibiliteit geen calibratie van H nodig. Deze omstandigheden, die ook nog blijven bestaan wanneer men in aanmerking neemt dat c_1 en c_2 , k_1 en k_2 , H_1 en H_2 niet precies gelijk zijn en als men de termen met ε niet verwaarloost, waren begrijpelijkerwijze van groot voordeel bij het onderzoek van de anhydrische zouten. Zooals men uit de formule ziet volgt de susceptibiliteit van het praeparaat uit de kennis van de constante c/k van het apparaat en de gevonden shuntverhouding r/R .

2) Nadere beschouwing van de shuntmethode.

We zullen nu in aanmerking nemen, dat de beide windingen niet precies gelijk zijn, dus dat k_1 en k_2 , en c_1 en c_2 iets verschillen en dat bovendien het veld niet nauwkeurig homogeen is ($H_1 \neq H_2$).

Hierdoor wordt de bovenstaande beschouwing iets gecompliceerder. We zullen echter aantonen, dat wanneer de genoemde verschillen klein zijn, men toch gemakkelijk de magnetisatie meten kan, door compensatie-instellingen uit te voeren met het praeparaat achtereenvolgens in het bovenste en in het onderste stel windingen. Het zal dan blijken, dat men door het nemen van het gemiddelde der beide aldus verkregen shuntwaarden r_1/R_1 en r_2/R_2 slechts een zeer kleine fout maakt.

Voor de eerste compensatie-instelling hebben we:

$$c_1 i_1 H_1 + k \sigma_1 i_1 = c_2 H_2 i_2 + \varepsilon_2 \sigma_1 i_2 \quad (3)$$

De eerste term van het linkerlid stelt voor het koppel dat het veld H_1 , dat ter plaatse van de windingen 1 heerscht, op deze windingen uitoefent.

De eerste term van het rechterlid stelt het overeenkomstige koppel voor van het magneetveld op de windingen 2. De tweede term van het linkerlid geeft het koppel op de windingen 1 aan,

dat ontstaat door de aanwezigheid van het gemagnetiseerde praeparaat, terwijl tenslotte de tweede term van het rechterlid de geringe actie van het praeparaat op de windingen 2 voorstelt.

Door het aanbrengen van de shuntweerstand R_1 is de stroom i_1 kleiner dan i_2 geworden, we hebben nl.

$$i_2 = i_1 + i_1 r_1/R_1.$$

Vullen we dit in vergelijking (3) in, dan kunnen we deelen door i_1 en krijgen na een andere rangschikking der termen:

$$k_1\sigma_1 - \varepsilon_2\sigma_1 - \varepsilon_2\sigma_1 r_1/R_1 = (c_2H_2 - c_1H_1) + c_2 H_2 r_1/R_1.$$

Evenzoo hebben we voor de tweede instelling:

$$k_2\sigma_2 - \varepsilon_1\sigma_2 - \varepsilon_1\sigma_2 r_2/R_2 = (c_1H_1 - c_2H_2) + c_1H_1 r_2/R_2.$$

Om na te gaan wat men krijgt wanneer men het gemiddelde der beide shuntverhoudingen neemt, tellen we de beide vergelijkingen op. De term $c_2H_2 - c_1H_1$, die ontstaat wegens de ongelijkheid der beide stellen windingen en de inhomogeniteit van het veld, valt er bij deze optelling uit. Wanneer we verder schrijven

$$k_2 = k_1 + \varkappa, \quad H_2 = H_1 + h, \quad c_2 = c_1 + \gamma,$$

dan kan men het resultaat der optelling als volgt schrijven:

$$(k_1 - \varepsilon_1)(\sigma_1 + \sigma_2) + [\varkappa\sigma_2 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\sigma_1] = c_1H_1(r_1/R_1 + r_2/R_2) + [\gamma H_1 r_1/R_1 + c_1 h r_1/R_1] + \{\gamma h r_1/R_1 + \varepsilon_1\sigma_2 r_2/R_2 + \varepsilon_2\sigma_1 r_1/R_1\}. \quad (4)$$

De beide stellen windingen waren maar zeer weinig verschillend. Dit was nagegaan door het buisje met de windingen tegengesteld geschakeld in een zeer homogeen magneetveld te plaatsen en de ballistische uitslag te meten bij het commuteeten van dit veld. Op deze wijze bleek, dat het verschil in oppervlak ongeveer $1^0/_{00}$ bedroeg. De constanten c en k zullen dus voor beide windingen ook maar weinig verschillen, zoodat $\varkappa \ll k_1$ en $\gamma \ll c_1$.

Verder is ook $h \ll H_1$, en ε_1 en $\varepsilon_2 \ll k_1$.

Van bovenstaande vergelijking (4) zijn dus de eerste term van het linker- en de eerste term van het rechterlid het belangrijkste. De termen tusschen de vierkante haken zijn veel kleiner. De termen tusschen de accoladen echter zijn nog veel kleiner, zoolang tenminste r_1/R_1 en $r_2/R_2 \ll 1$ zijn (zie § 5). Deze laatste termen zijn dus zeker te verwaarloozen. Het is echter gemakkelijk in te zien, dat, waar σ_1 en σ_2 maar weinig verschillen en h ongeveer evenredig met H_1 zal zijn, de termen tusschen de vierkante haken in hoofdzaak evenredig zijn met de hoofdtermen. Om dit in te zien kan men bijvoorbeeld het linkerlid van vergelijking (4) als volgt schrijven:

$$\left(k_1 + \frac{\kappa}{2} \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2}\right) (\sigma_1 + \sigma_2) - \frac{\kappa - \epsilon_1 + \epsilon_2}{2} (\sigma_1 - \sigma_2). \quad (5)$$

De tweede term hiervan is om twee redenen klein: Ten eerste omdat κ, ϵ_1 en ϵ_2 klein zijn ten opzichte van k_1 , en ten tweede omdat $(\sigma_1 - \sigma_2)$ klein is ten opzichte van $(\sigma_1 + \sigma_2)$. We kunnen dezen term daarom verwaarloozen. Iets dergelijks geldt ook voor den term tusschen vierkante haken in het rechter lid van (4).

We behoeven dus slechts termen te verwaarloozen van de orde $\kappa h/k_1 H_1$ enz., ten opzichte van 1 en kunnen dan schrijven:

$$(k - \epsilon) (\sigma_1 + \sigma_2) = cH (r_1/R_1 + r_2/R_2), \quad (6)$$

waarin k , c en H de gemiddelde waarden zijn van k_1 en k_2 , enz. Deze vergelijking zegt, dat we dus tot hetzelfde resultaat komen als in het geïdealiseerde geval, wanneer we van de beide shunt-verhoudingen het gemiddelde nemen.

b) Een tweede meetmethode bestaat in het volgende: Het door het praeparaat veroorzaakte koppel kan ook gecompenseerd worden door een meetbare inhomogeniteit op het magneetveld aan te brengen, met behulp van een paar spoelen. Hiervoor is de volgende opstelling zooals die door DUNNINGTON¹⁾ bij een standaardbepaling van e/m voor het electron gebruikt werd, voor ons doel zeer geschikt:

Noemen we de richting van het magneetveld x en de verticale richting z . Op eenigen afstand in de x -richting ter weerszijden van het balansje plaatst men twee spoelen met de as verticaal.

Stuurt men nu een stroom door deze spoelen, zoo, dat men van boven gezien tegengestelde polen ziet, dan is het hierdoor veroorzaakte veld nul in het centrum, midden tusschen de twee spoeltjes van het balansje. Vlak boven het centrum is er een klein veld in de x -richting, vlak er onder een klein veld in de tegengestelde richting. Op het reeds aanwezige homogene magneetveld wordt op deze wijze een inhomogeen veld gesuperponeerd met een over eenigen afstand constante waarde van $\partial H_x / \partial z$. Men kan nu den stroom in deze spoelen zoo regelen, dat hierdoor de actie van het praeparaat gecompenseerd wordt.

Bij deze methode is de compenseerende waarde van den stroom niet een maat voor de susceptibiliteit van het praeparaat zooals bij de onder a) vermelde methode, maar voor de magnetisatie.

¹⁾ F. G. DUNNINGTON, Phys. Rev., 52, 491, 1937.

Deze meetmethode zou daarom met voordeel gebruikt kunnen worden bij proeven over adiabatische demagnetisatie, omdat men hierbij, onafhankelijk van de grootte van het magneetveld, constateeren kan, of de magnetisatie verandert bijvoorbeeld tijdens de demagnetisatie. Het is echter duidelijk dat het onvermijdelijke groote strooiveld van de beide benodigde spoelen het werken met een magneet met ijzerkern zoo goed als onmogelijk maakt, zoodat alleen metingen hiermee mogelijk zijn in lage velden die met een klos bereikbaar zijn.

c) Over een derde meetmethode zullen we kort zijn. Zij bestaat hierin, dat men een extra spoeltje aanbrengt om het praeparaat heen. Het is duidelijk dat men hierin een stroom zoodanig kan instellen, dat deze de actie van het praeparaat op het balansje opheft. Ook bij deze methode krijgt men dus, evenals bij de onder b) besproken methode, als resultaat een directe maat voor de magnetisatie van het praeparaat. Een bezwaar van deze methode is echter, dat men er moeilijk in slaagt dit spoeltje zoo groot te maken, dat men de werking van de magnetisatie van een gewone paramagnetische stof in een veld van bijvoorbeeld eenige kilo Gauss kan opheffen. Het moment van bijv. 1 gram CoCl_2 bij 20°K in een veld van 5000 Gauss is ongeveer 10 cgs eenh. Om de werking hiervan te compenseren zou een stroom van 0,1 amp. noodig zijn bij gebruik van een spoeltje van 1000 cm^2 oppervlak, dat om het praeparaat gewonden is. Deze stroom is echter zoo groot, dat zij een te sterke warmte ontwikkeling zou veroorzaken.

§ 4. De constante van de koppelbalans.

De term $c_1 i_1 H_1$ in de formules (1) of (3) stelt het koppel voor dat het veld H_1 op den stroom i_1 in de windingen 1 uitoefent. De constante c_1 is gelijk aan het oppervlak O_1 dezer windingen, vermenigvuldigd met de cosinus van de hoek φ die het veld met het vlak dezer windingen maakt,

$$c_1 = O_1 \cos. \varphi. \quad (7)$$

Verder is $k_1 \sigma_1 i_1 - \epsilon_2 \sigma_1 i_2$ het koppel dat het balansje door de aanwezigheid van het praeparaat ondervindt, wanneer dit zich in het spoeltje 1 bevindt. Men kan k_1 gemakkelijk berekenen, wanneer de afmetingen van het praeparaat klein zijn ten opzichte van die van de spoeltjes of ook wanneer het de vorm van een

bol heeft. Dan kan men nl. de werking van het praeparaat berekenen alsof, onafhankelijk van de afmetingen van den bol, in het middelpunt hiervan een dipool aanwezig was met een moment gelijk aan het totale moment van het praeparaat, σ_1 . Men vindt dan gemakkelijk, met behulp van de wet van de gelijkheid van actie en reactie, voor het koppel dat door de aanwezigheid van de magnetisatie σ_1 op de windingen 1 veroorzaakt wordt:

$$2\pi i_1 / r_1 \cdot \sigma_1 \cos \varphi,$$

waaruit dus volgt:

$$k_1 = 2\pi / r_1 \cdot \cos \varphi.$$

Voor het resultaat der metingen is alleen het quotiënt c_1/k_1 van belang (vergel. 6). Men vindt hiervoor:

$$c_1/k_1 = O_1 r_1 / 2\pi,$$

onafhankelijk van de hoek die het vlak van de windingen met de veldrichting maakt. Hieruit blijkt, dat het niet essentieel is dat dit vlak precies horizontaal staat.

Het koppel $\varepsilon_2 \sigma_1 i_2$ dat door het praeparaat op de andere windingen wordt uitgeoefend is veel kleiner dan de hierboven genoemde koppels. Uit de gegeven afmetingen van het spoeltjes-systeem volgt, dat dit slechts een bijdrage van 3,5% geeft.

Bij de berekening van de constante van het apparaat uit de afmetingen bleek echter een complicatie op te treden, die bij het ontwerpen van dit toestel niet voorzien was. Wanneer namelijk het praeparaat niet precies in het vlak van de windingen staat, verandert het koppel. Bij een kleine verschuiving verandert het koppel dat boven berekend was eerst maar zeer weinig. Zoodra echter het middelpunt van het bolvormige praeparaat zich niet meer in het vlak der windingen bevindt, treedt er ook een kracht op deze windingen op. Deze kracht kan men vinden door het extra magneetveld dat door de magnetisatie van het praeparaat ontstaat te berekenen ter plaatse van de beschouwde windingen, en dan de componenten hiervan in de richting van het veld te integreeren langs deze windingen. Gemakkelijker is het echter weer om de wet van actie en reactie toe te passen, en de kracht die op het praeparaat ontstaat uit te rekenen.

Het is duidelijk, dat de bedoelde kracht op het spoeltje nul is, wanneer het praeparaat in het vlak der windingen staat. Is dit niet het geval, dan treedt er een kracht op die aangrijpt op de windingen en dus een moment heeft ten opzichte van de draaiings-as

van het balansje. Wanneer het praeparaat naar binnen, d. w. z. naar de draaiings-as van het balansje toe is verschoven, wordt door dit moment de werking van het praeparaat op het balansje versterkt. Verschuift men het praeparaat vanuit het vlak der windingen naar buiten toe, d. w. z. van de rotatie-as af, dan wordt hierdoor de resulterende werking van het praeparaat verkleind.

Bij het verschuiven van het praeparaat naar binnen toe doorloopt het totale moment een maximum, dat door het optreden van deze krachten nu niet meer in het vlak der windingen ligt, doch iets meer naar binnen. Het zelfde geldt, wanneer men het praeparaat in de nabijheid van de windingen 2 verschuift. In fig. 3 (blz. 33) ziet men hoe het totale moment op de spoeltjes varieert wanneer men het praeparaat langs de geheele as van het galaliet-buisje beweegt. Deze experimenteele kromme laat duidelijk zien, dat de beide maxima op een kleine afstand van de vlakken der windingen naar binnen toe liggen, immers de afstand tusschen de vlakken is 29 mm, die tusschen de maxima 24,5 mm. Men ziet echter ook in deze figuur dat men, om reproduceerbare metingen te krijgen het praeparaat niet in het vlak van een der windingen moet brengen. Wel zou dan de constante k de bovengenoemde, gemakkelijk te berekenen waarde hebben, maar de optredende momenten zijn dan te sterk afhankelijk van de exacte plaats van het praeparaat, zoodat men om een bevredigende nauwkeurigheid te verkrijgen deze plaats met een speciale inrichting zou moeten reproduceeren. Dit is echter niet noodig. Wanneer men afziet van de gemakkelijke berekenbaarheid der constanten, ligt het voor de hand dat men het praeparaat steeds op die plaatsen instelt, waar het totale moment maximaal is. Men maakt dan slechts 0,2% fout, wanneer de plaats van het praeparaat 0,2 mm mis is. Daar de hoogte met behulp van een nonius kon worden bepaald, is het wel zeker, dat hierdoor geen noemenswaardige fouten ontstaan zijn. Uit de afmetingen van het apparaat berekent men dat de constante k de waarde

$$\frac{880}{r} \quad (8)$$

heeft, wanneer het praeparaat het maximale moment geeft.

Volgens formule (6) komt in het resultaat der metingen het quotiënt c/k voor. Volgens de waarden (7) en (8) voor c en k is dit quotiënt evenredig met $O \cdot r$, dus met r^3 . De constante van het instrument zal daarom door de thermische verandering van r nog eenig-

zins van de temperatuur afhangen. Deze thermische variatie van r werd gemakkelijk op de volgende manier bepaald: Het buisje met de windingen werd in een homogeen magneetveld geplaatst. De bij het commuteren van dit veld geïnduceerde E.M.K. in een der windingen werd gecompenseerd met behulp van een solenoïde en secundair spoeltje. Dit laatste laat men onveranderd, terwijl het systeem werd afgekoeld bijvoorbeeld tot het kookpunt van vloeibare stikstof of waterstof. Een kleine verandering van r en dus van het oppervlak der windingen kon dan dus direct worden

TABEL 1.

T °K	$\frac{r_1}{R_1}$ · 10 ⁶	$\frac{r_2}{R_2}$ · 10 ⁶	$s = \frac{1}{2} \left(\frac{r_1}{R_1} + \frac{r_2}{R_2} \right)$ · 10 ⁶	$s \frac{M}{m} \cdot 10^4$	$z_{mol} \cdot 10^4$	$\frac{4,343}{T} \cdot 10^4$ + 4,6
90,95	528	539	533	1120	477	482
78,80	610	632	621	1306	556	555
71,80 *)	583	784	683	1435	611	610
71,80 *)	697	669	683			
63,97	737	797	767	1611	686	683
20,52 *)	2814	1948	2381	4994	2127	2121
20,52 *)	2410	2342	2376			
14,57	3307	3361	3334	7002	2983	2986

Contrôle-meting met de koppelbalans aan ijzer-aluïn.

*) Deze metingen geven een illustratie van het effect van verschillende hoogteinstellingen van de magneet (zie blz. 34).

geconstateerd als een kleine ballistische uitslag bij het commuteren van het veld, en gemeten behulp van de bekende ballistische gevoeligheid. De aldus bepaalde verandering van c/k bedroeg voor een afkoeling van kamertemperatuur tot 77° K 1,25% en voor afkoeling tot waterstoftemperaturen nog 0,2% meer.

In het gebied der waterstoftemperaturen kon geen verandering worden geconstateerd.

Van de theoretisch berekende waarde van c/k hebben we echter geen gebruik gemaakt bij onze metingen. Door de bovengenoemde complicatie namelijk wordt de waarde van k nogal sterk afhankelijk van de verschillende afmetingen van het balansje. Hierdoor is het niet goed mogelijk k met voldoende nauwkeurigheid te berekenen. We hebben daarom de constante gecalibreerd door metingen aan ijzer-aluïn, een stof waarvan de susceptibiliteit bekend is. Deze metingen vindt men in tabel 1. De 2e en 3e kolom geven de beide voor de compensatie benodigde shuntverhoudingen aan, voor de

twee hoogte-instellingen van het praeparaat in de beide spoeltjes. In de 5e kolom is de gemiddelde shuntverhouding gegeven, omgerekend tot die voor een grammol. In de 6e kolom is de susceptibiliteit hieruit berekend met behulp van een waarde van c/k die zoo gekozen is dat de verkregen waarden het beste in overeenstemming zijn met de uit andere metingen bekende waarden van de susceptibiliteit, die in de laatste kolom gegeven zijn. Van de susceptibiliteit is bekend, dat ze in het beschouwde temperatuurgebied de formule $\chi = c/T + \alpha$ nauwkeurig volgt. De constante C is echter tot nu toe nog niet goed bekend. In kolom 6 hebben we daarom de theoretische waarde van C aangenomen, berekend voor het vrije Fe^{+++} -ion. De constante α is het resultaat van den diamagnetischen term, van een eventueel aanwezig temperatuurafhankelijk paramagnetisme, en van het voor het praeparaat gebruikte buisje. Deze constante is volgens onze metingen $4,6 \cdot 10^{-4}$, en is dus, vooral bij de lagere temperaturen, slechts een zeer kleine correctie. Zooals men door een vergelijking van de beide laatste kolommen ziet is de overeenstemming zeer bevredigend. De hierbij voor de berekening van χ_{mol} aangenomen waarde van de constante van het apparaat c/k was 0,426 bij stikstoftemperaturen en, (in verband met de bovenvermelde kleine thermische variatie van de afmetingen van de spoeltjes) bij waterstoftemperaturen 0,425. De geometrisch berekende waarden waren resp. 0,416 en 0,415. Het verschil van $2\frac{1}{2}\%$ kan gemakkelijk verklaard worden als resultaat van onnauwkeurigheden van de geometrische berekening.

We hebben echter voor de meeste der in dit proefschrift te bespreken metingen de absolute waarden der susceptibiliteiten nog door een onafhankelijke meting bepaald, nl. met behulp van een van de bekende meetmethoden (vergelijking met de bekende susceptibiliteit van een $MnCl_2$ -oplossing bij kamertemperatuur). Dit geschiedde om twee redenen. Ten eerste omdat ook de absolute waarden van het ijzer-aluin nog niet geheel zeker schijnen te zijn, en ten tweede omdat gedurende het onderzoek de spoeltjes een enkele keer opnieuw gewonden moesten worden, zoodat hierbij de afmetingen iets veranderd zouden kunnen zijn.

De overeenstemming van kolom 6 en 7 van de tabel is dus voornamelijk te zien als een voorbeeld dat aantoont, dat de met de koppelbalans bereikte resultaten betrouwbaar zijn wat betreft de temperatuurafhankelijkheid der susceptibiliteit. Ook waren de gevonden shuntverhoudingen onafhankelijk van de veldsterkte.

§ 5. *De temperatuur- en veldmeting.*

De temperatuur van het praeparaat was altijd $0,1^{\circ}$ tot $0,2^{\circ}$ boven die van de omringende vloeistof. Dit kwam, omdat de ruimte waarin het balansje zich bevond, tamelijk breed was en dus het thermische contact met de koelvloeistof niet zeer effectief en de instraling van boven af groot was, hoewel we twee stralingschermpjes hebben aangebracht. De temperatuur werd daarom altijd gemeten met behulp van een weerstandsthermometer van dun looddraad, die voor dat doel zeer geschikt was. Bovendien was dit noodig wegens de directe nabijheid van de twee spoeltjes, waarin vooral bij temperaturen van vloeibare stikstof en hoger door de meetstroom een warmteontwikkeling ontstaat. Aangezien deze weerstandsthermometer om het praeparaat was gewonden kon hierdoor dus geen fout ontstaan.

De calibratie der magneetvelden geschiedde op de gebruikelijke manier, volgens de ballistische methode. Deze was hier bijzonder eenvoudig, omdat het steeds velden betrof, die in een groot gebied homogeen waren. Opgemerkt moet nog worden dat de veldsterkte alleen van belang was, wanneer men wilde weten bij welke veldsterkte de susceptibiliteitsmeting was verricht. Daar de susceptibiliteit meestal slechts langzaam met het veld varieerde, was een groote nauwkeurigheid voor deze calibraties niet noodig.

§ 6. *De nauwkeurigheid van het instrument.*

De nauwkeurigheid, die bij het meten met dit instrument bereikt is, bleek niet groot te zijn, doch voldoende voor het onderzoek over de anhydrische zouten. Ze wordt bepaald door verschillende factoren:

1. Bij lage magnetisaties in het veld van een klos.

Hier wordt de grens gesteld door de gevoeligheid. De magnetisatie van een stof als CoCl_2 bijv. kon bij waterstoftemperaturen en bij 500 Gauss gemeten worden met een nauwkeurigheid van 1 à $2/100$, bij 100 Gauss echter met $\frac{1}{2}$ à 1%. De kleinste aantoonbare magnetisatie n.l. was $2 \text{ à } 3 \cdot 10^{-3}$ egs. eenh. Voor een veel zwakker magnetische stof als MnF_2 is de meetnauwkeurigheid bij 500 Gauss slechts 1 à 2%.

2. Bij de hogere magnetisaties in het veld van de CARPENTIER-magneet met ijzerkern.

Hier wordt de nauwkeurigheid bepaald door de tijdelijke fluctuaties van het veld, of beter van de inhomogeniteit van het veld.

Bij de beschouwingen van § 3 bleek, dat de inhomogeniteit niet aanleiding geeft tot fouten, wanneer men de meting verricht in de beide standen waarin de koppels maximaal zijn en hiervan het gemiddelde neemt. Het is echter duidelijk dat, wanneer in den tijd die hiervoor noodig is (bijv. 2 minuten), de inhomogeniteit van het veld verandert, wèl fouten ontstaan. Dit controleert men het beste door na de 2de instelling de 1ste instelling weer te herhalen. Zoodra de variaties van de inhomogeniteit een merkbaar gedeelte worden van de locale veldverandering die door het praeparaat wordt teweeg gebracht, ontstaan natuurlijk merkbare fouten.

De beschikbare CARPENTIER-magneet was niet groot. Bij de noodzakelijke groote poolsafstand van 67 mm was het veld niet zoo mooi homogeen, als dit bij een magneet met grootere kern-diameter had kunnen zijn, niettegenstaande we getracht hebben door een bijzonder profiel van de poolschoenen de inhomogeniteit ter plaatse van de windingen te verkleinen. Zoo veroorzaakten de fluctuaties hiervan bijv. een fout van ongeveer 1‰ in de susceptibiliteit van CoCl_2 , en 1% in die van het MnF_2 . Dit geldt voor de metingen tusschen 500 en 5000 Gauss.

3. Wanneer men de koppelbalans voor metingen aan ferromagnetische stoffen wil gebruiken moet men nog met het volgende rekening houden.

a. Bij de berekening van de formule (3) veronderstelden we, dat r_1/R_1 en r_2/R_2 beide kleine breuken zijn. Bij ferromagnetische stoffen met groote susceptibiliteiten is dit alleen maar waar, als men een kleine hoeveelheid stof neemt. Doet men dit niet, dan is het mogelijk, dat voor het bereiken van de compensatie de waarden $r/R > 0,1$ worden. In dat geval nu moet men er mede rekening houden, dat de correctieterm voor de actie van het stofje op het verst verwijderde stel wikkelingen (term met ϵ) evenredig is met de stroom in dat stel wikkelingen, en deze nu niet meer bijna gelijk is aan den stroom die in den hoofdterm (term met k) optreedt. M. a. w. men mag dan niet meer in de exacte formule (4) van blz. 13 de 2 laatste termen in de accolades verwaarloozen. In dit geval wordt de formule (6) nu:

$$\{k - \epsilon(r_1/2R_1 + r_2/2R_2 + 1)\}(\sigma_1 + \sigma_2) = cH(r_1/R_1 + r_2/R_2).$$

De vergelijking waaruit de magnetisatie volgt, is dus iets gecompliceerder.

In dit geval is het natuurlijk ook nog, zij het met iets meer

rekenwerk, mogelijk de magnetisatie te berekenen, wanneer men de constante ϵ kent. Daar echter $\epsilon \ll k$ is ($\epsilon/k \approx 0,035$), begint deze term alleen een rol te spelen wanneer $r/R > 0,1$ wordt, of wel wanneer bij de meting $\sigma/H > 0,04$ wordt, hetgeen bij ons onderzoek niet is voorgekomen. Wel kan dit natuurlijk voorkomen bij het meten van de gewone ferromagnetische stoffen, en een enkele keer ook bij paramagnetische metingen bij zeer lage temperaturen. Wij merken nog op dat, wanneer de magnetisatie evenredig met het veld is, ook nu nog de gemiddelde shuntwaarde $\frac{1}{2} (r_1/R_1 + r_2/R_2)$ constant zal blijven.

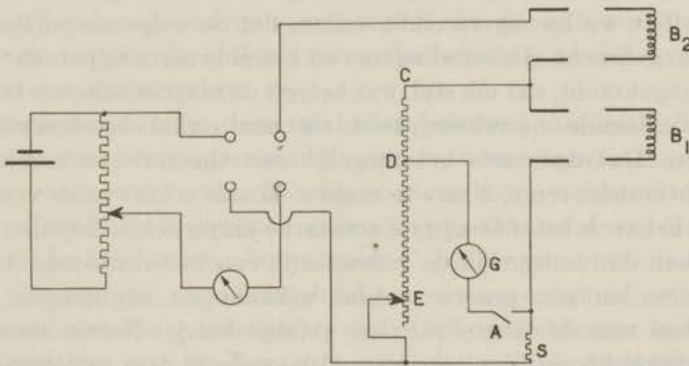
b. Bij het meten in het veld van een magneet met ijzerkern heeft men nog de volgende oorzaak voor mogelijke fouten: het gemagnetiseerde praeparaat induceert in het ijzer van de magneetkern een magnetisatieverandering. De hierdoor ontstane veldsterkte verandering is natuurlijk zeer klein t.o. van het magneetveld H zelf. Doch de hiermede gepaard gaande veldverandering is inhomogeen en hangt af van de plaats van het praeparaat, zoodat zij bij het meten in de beide standen niet automatisch wegvalt. Deze fout is gemakkelijk te schatten. Wij idealiseeren daartoe de ijzerkern door de volgende veronderstellingen: de permeabiliteit zij oneindig groot, en de diameter der kern ook oneindig groot. De veldverandering is dan te berekenen met behulp van een fictieve gespiegelde dipool. De correctieterm voor het rechterlid van vergel. (3), blz. 12, wordt dan, bij de gebruikte poolsafstand van 7 cm ongeveer $0,005 c \sigma_1 i_1$. Hierbij is afgezien van de momenten, die door de optredende krachten zullen ontstaan, en die een nog kleinere correctie geven. We zien hieruit, dat deze correctie 0,2% is. Weliswaar is zij evenredig met σ en zou dus eigenlijk alleen een kleine verandering van de constante van het apparaat veroorzaken¹⁾, doch de magnetisatieveranderingen van het ijzer zullen bij het op en neer schuiven van het praeparaat niet volkomen reproduceerbaar zijn. Wij zien dus, dat deze correctie, die echter door de twee gemaakte veronderstellingen nog te groot zal zijn geschat, een grens aan de meetnauwkeurigheid stelt, zoodat deze, ook bij het meten van sterk magnetische stoffen niet beter dan 0,2% is geweest. Dit was echter voldoende voor het onderzoek der anhydrische zouten.

¹⁾ Dit blijft waar, ook wanneer men met een eindige permeabiliteit van de ijzerkern rekent, zoolang deze niet afhangt van de veldsterkte.

Bij het meten in het veld van een ijervrije magneetklos treedt deze correctie natuurlijk niet op.

§ 7. *De elektrische schakeling.*

De meting van de beide grootheden R en r geschiedde met behulp van de hieronder aangegeven schakeling. Bij het instellen van de compensatie met de shunt-methode is de schakelaar A geopend. Men varieert den weerstand $R = CE$, (maximaal 50000Ω), totdat



bij het commuteeren van den meetstroom het spiegel-tje bovenin het apparaat geen uitslag meer vertoont. Men ziet gemakkelijk in, dat men door te commuteeren onafhankelijk wordt van eventueel in de geshunte keten optredende thermostroomen. De zoo gevonden weerstand R is een shunt op den weerstand $r_1 = B_1 + S$. Hiervan stelt B_1 het 1ste stel wikkelingen voor en S een constanten vasten weerstand van 10Ω . Door middel van een eenvoudige inrichting kunnen B_1 en B_2 verwisseld worden.

De weerstanden B_1 en B_2 van de wikkelingen hangen natuurlijk van de temperatuur af. Bij waterstoftemperaturen zijn beide klein ten opzichte van S , zoodat de kleine thermische veranderingen tengevolge van het dalen van het niveau der vloeibare waterstof op de som $r = B_1 + S$ geen invloed meer hebben. Bij metingen bij stikstoftemperaturen echter moeten B_1 en B_2 telkens opnieuw gecontroleerd worden. De meting van B_1 en B_2 geschiedt eenvoudig met behulp van een Wheatstonesche brug, die door het sluiten van de schakelaar A ontstaat. CD is een vast afgetakt stuk (meestal 1000Ω) van den weerstand CE . Deze laatste wordt weer gevarieerd. Een klein galvanometertje G dient als nul-instrument.

Bij metingen bij stikstof-, of hogere temperaturen, kan de meetstroom i een verwarming van de wikkelingen B veroorzaken. In dat geval werd er steeds opgelet, dat B_1 en B_2 met behulp van dezelfde meetstroom i werden gemeten, als waarmede de magnetische meting was geschied.

§ 8. *Vergelijking met andere toestellen.*

Wanneer wij de mogelijkheden van het geschetste toestel vergelijken met die van enkele andere reeds bestaande toestellen, dan willen we hierbij veronderstellen, dat de volgende wijzigingen zijn aangebracht. De windingen van het gebruikte apparaat waren zoo aangebracht, dat elk stel, wat betreft de magnetische werkingen, met voldoende nauwkeurigheid als een cirkel beschouwd kon worden. Daardoor was het mogelijk een theoretische berekening van de constanten c , k en ϵ te maken. Zooals echter reeds vermeld, bleek het toch beter te zijn de constante empirisch te bepalen (§ 4). Men kan dan natuurlijk de voorwaarde van berekenbaarheid laten vervallen en een grooter aantal wikkelingen aanbrengen, over een deel van de lengte van het galaliet-buisje. Neemt men b.v. 1000 wikkelingen in plaats van 110, verdeeld over een lengte van 1 cm, dan wordt naar schatting de gevoeligheid 5 maal vergroot.

Wil men verder het apparaat niet gebruiken voor het doen van adiabatische metingen, dan is het ook mogelijk, om het waarnemen van de kleine draaibewegingen van het spoeltje te doen met behulp van een spiegeltje dat direct op het spoeltje vastgemaakt is. Wij moeten echter toegeven, dat aan de optische eischen voor een goede beeldvorming vrij moeilijk te voldoen is. Het voordeel is echter, dat het balans-systeem in mechanisch opzicht zeer veel eenvoudiger wordt, doordat het spiegeltje boven in het toestel vervalt. De vergroote mechanische stabiliteit, die hierdoor verkregen wordt, maakt dat men het balansje dan veel gevoeliger kan instellen. De slingertijd was nog zoo kort (0,3 sec.), dat een verlenging hiervan voorloopig geen bezwaar is. Het is dus niet overdreven, wanneer we voor de gevoeligheid zullen veronderstellen, dat zij gemakkelijk nog 5 maal vergroot kan worden.

Hiermede rekening houdende kunnen wij voor de kleinste nog aantoonbare waarde van de magnetisatie opgeven 0,0005 cgs eenheden. De hoeveelheid stof, die ondergebracht kan worden, is ongeveer 2 à 3 gram, zoodat de gevoeligheidsgrens wordt $2 \cdot 10^{-4}$ cgs eenh. per gram. Dit is ongeveer ook de grens, die men met ballis-

tische metingen kan bereiken; bij gebruik van 2 à 3 gram stof zal men niet gemakkelijk veel verder komen. Bij een wisselstroommethode kan men echter wel veel verder komen, een magnetisatie van 10^{-6} is hiermede zeker nog aan te toonen. Zoowel bij de ballistische methode als bij die met een wisselstroombrug maakt men echter gebruik van een veranderlijk veld, en wanneer het niet zeker is of de magnetisatie de veranderingen der veldsterkte voldoende snel volgt, zijn ballistische- of wisselstroommetingen natuurlijk onzeker. Dit geldt in het bijzonder voor de wisselstroommetingen bij zeer lage temperaturen beneden 1° K. Verder is de wisselstroommethode niet, en de ballistische methode weinig geschikt voor het meten van remanenties.

Tenslotte kan men deze methoden ook heel moeilijk gebruiken wanneer men een magnetisatiekromme van zeer lage tot zeer hoge veldsterkten wil meten, waarbij voor de hoge veldsterkten van een magneet met ijzerkern gebruik gemaakt moet worden.

Voor de beschreven „koppelbalans” gelden genoemde bezwaren niet, hoewel de nauwkeurigheid en de gevoeligheid van deze methode niet zoo groot zijn als die van de wisselstroom-metingen.

Vergeleken met de FARADAY-methode, waarbij de krachten in een inhomogeen veld met behulp van een balans worden gemeten, heeft de koppelbalans één groot nadeel: zij neemt een groote ruimte in beslag. De uitwendige diameter van het door ons gebruikte vacuumglas was 65 mm en het is niet waarschijnlijk, dat deze bij een eventueele herconstructie veel kleiner kan worden gekozen. De afstand der poolschoenen is dus minstens 6,7 mm. Hierdoor is het dus niet mogelijk om de veldsterkte zoo hoog op te voeren als bij metingen met de gewone balans gedaan kan worden. Ook heeft men bij de balans-metingen voldoende aan slechts b.v. 200 mg of nog minder stof in het geval van een susceptibiliteit van 10^{-4} à 10^{-3} cgs. eenheden per gram. Echter lijkt het onwaarschijnlijk, dat men de gevoeligheid van de balans zooveel kan vergrooten, dat men bij veldsterkte van b.v. 50 Gauss nog behoorlijk kan meten. Bij de voor een paramagnetisch zout in het inhomogene veld optredende kleine krachten van circa 10^{-2} mg kan men nl. verwachten, dat de onvermijdelijke kookstootjes van de kokende koelvloeistof het meten zeer zullen bemoeilijken. Verder heeft de balansmethode de volgende nadeelen:

1. Men moet inhomogene velden gebruiken.
2. Een balans kan slechts in een beperkt veldsterktegebied,

gebruikt worden; een grootere veldsterkte verandering dan van 1 op 20 levert bezwaren.

3. Het meten van zwakke remanenties kan alleen geschieden in een tamelijk sterk inhomogeen veld, dat de remanentie zou kunnen beïnvloeden.

Een nadere bespreking over de onvermijdelijkheid van deze nadeelen zou ons hier te ver voeren. Het essentieele voordeel van de koppelbalans boven een gewone magnetometer is wellicht hierin gelegen, dat men de gevoeligheid door middel van de meetstroom, geheel in de hand heeft en hiermede, door te commuteeren, ook de optredende koppels en krachten oogenblikkelijk van teeken doet veranderen. Verder, dat men voor de compensatie van het magnetiseerende veld zelf gebruik maakt, waardoor zonder calibratie van H het quotiënt σ/H direct gemeten wordt.

Tenslotte kan er nog op gewezen worden, dat in principe de koppelbalans ook bruikbaar is voor metingen in wisselvelden. Gebruikt men nl. voor de meetstroom in de spoeltjes ook een wisselstroom, die in phase is met het magnetiseerende veld, dan kan hiermede de magnetisatie gemeten worden voorzoover deze in phase is met het veld. Gebruikt men voor de meetstroom een 90° in phase verschoven stroom, dan kan men ook een eventueele phaseverschuiving van de magnetisatie t.o. van het veld meten. Aangezien wij echter dit soort metingen nooit uitgevoerd hebben, en het mogelijk is dat zich bij de praktische uitvoering moeilijkheden zullen voordoen, kunnen wij over deze mogelijkheden niets naders zeggen.

§ 9. Zooals reeds gezegd, hebben we voor de metingen bij hoogere veldsterkten van een der bestaande balansen gebruik gemaakt. Hierbij is een nauwkeurig calibratie van $H(\partial H/\partial x)$, bij elk te gebruiken magneetveld noodzakelijk. Bij deze calibratie hebben wij eenigszins van de gewone methoden afgeweken. Meestal wordt $\partial H/\partial x$ gemeten door een meting van H op verschillende plaatsen uit te voeren, en dan de afgeleide grafisch te bepalen; of wel men meet de krachten op een praeparaat met bekende susceptibiliteit. O. i. is het echter beter om in plaats hiervan $\partial H/\partial x$ te bepalen door middel van een meting van de krachten, die op een spoeltje met bekend oppervlak in het inhomogene veld werken. Men doet hierbij het beste, om het spoeltje ongeveer dezelfde afmetingen te geven als het te meten praeparaat. Gebruikt men verder voor den stroom hierin dezelfde ampèremeter, die

bij de ballistische calibratie van H in de normaalsolenoïdekring heeft gestaan, dan vallen in het product $H \times \partial H/\partial x$ de correcties van dezen meter weer weg. Tenslotte valt natuurlijk de balansconstante ook weg.

Voor al bij stoffen, waarvan de susceptibiliteit afhangen kan van het veld, heeft men natuurlijk een nauwkeurige calibratie van $H\partial H/\partial x$ noodig, waarbij genoemde voordeelen van belang zijn. Het vergelijken met een praeparaat met bekende susceptibiliteit is technisch niet zeer gemakkelijk, en bovendien zijn er weinig stoffen met een voldoende hooge en bekende susceptibiliteit.

De genoemde $\partial H/\partial x$ meting gaat het gemakkelijkst, wanneer men voor de hulpstroom door het spoeltje en voor de compensatiestroom in de balans de zelfde spanningsbron gebruikt. Men kan dan door gelijktijdig sluiten en verbreken van beide stroomketens (met behulp van één schakelaar) de compensatie beoordeelen, zonder dat men het magneetveld behoeft af te zetten. Ook heeft men dan geen last van nulstands-variatiën van de balans.

§ 10. *Het meten van zeer kleine remanenties.*

Voor het meten van de in sommige gevallen zeer kleine remanenties was de gevoeligheid van de koppelbalans zooals deze gebruikt is niet voldoende. In plaats van de in § 8 genoemde verbeteringen aan te brengen, hebben we er de voorkeur aan gegeven van een tweede apparaat gebruik te maken¹⁾. Dit gaf bij de voorbereiding der metingen een grootere vrijheid van handelen. Dit apparaat was zeer eenvoudig: De te onderzoeken stof werd opgehangen aan een torsiedraad. Met behulp van een spiegeltje en een kijker-en schaal-opstelling kon de hoek waarover het praeparaat draaide gemeten worden. De meting van een remanent moment geschiedde als volgt. Het praeparaat werd eerst door een veld H in de horizontale x -richting gemagnetiseerd. Daarna werd dit veld afgezet, de CARPENTIER-magneet die hiervoor gediend had werd weggereden en vervangen door een HELMHOLTZ-spoel, die een klein horizontaal veld h in de y -richting kan geven. Wanneer er nu een kleine remanentie σ_x in de richting x van het magnetiserende veld H aanwezig is, dan zal er door het veld h in de y -

¹⁾ De meeste dezer metingen zijn verricht door Mej. J. KOOLHAAS. Voor de groote zorg waarmee zij dit gedaan heeft, en voor de bereidwilligheid waarmee zij bij de andere metingen geholpen heeft, spreek ik hier gaarne mijn hartelijken dank uit.

richting een koppel ontstaan $h\sigma_r$. Dit koppel geeft aanleiding tot een kleine draaiïng en kan daarmee dus gemeten worden. De optredende draaiïngen worden door een geschikte keuze van het veld h zoo klein gehouden, dat voor het koppel ook in den uitgeslagen stand met voldoende nauwkeurigheid steeds $h\sigma_r$ kon genomen worden. Er kunnen echter ook nog storende koppels optreden, nl. wanneer het praeparaat niet precies bolvormig is, of, beter gezegd, wanneer het niet precies een omwentelingslichaam om de verticale as is. Dan zijn er twee oorzaken waardoor de energie van het systeem afhangt van den stand van het praeparaat, zelfs dan, wanneer er geen remanentie aanwezig is: 1ste, omdat dan de ontmagnetisatiefactor niet in alle horizontale richtingen dezelfde waarde heeft; 2e, omdat tengevolge van kleine inhomogeniteiten van het veld h het praeparaat zoo wil gaan staan, dat de grootste hoeveelheid stof zich op de plaats van de grootste veldsterkte bevindt. Deze twee storende koppels ontstaan nu door de aanwezigheid van de magnetisatie van de stof in het veld h , en zouden fouten kunnen veroorzaken vooral, omdat dikwijls deze magnetisatie grooter is dan de te meten remanentie. Het is echter gemakkelijk in te zien, dat de beide storende koppels evenredig zijn met h^2 , en dus hun richting en grootte onveranderd blijft, wanneer het veld h gecommuteerd wordt. Daar nu het te meten koppel, en daarmee de te meten uitslag wel van teeken verandert, is het duidelijk dat de uitslag die bij het commuteeren ontstaat een maat is voor het koppel $h\sigma_r$ alleen. Het optreden van de storende koppels uit zich dan hierbij in een onsymmetrische ligging van de beide standen t.o. van den nulstand (d. w. z. den stand voor $h = 0$). Inderdaad werd bij een enkel praeparaat een onsymmetrie geconstateerd, doch deze was altijd gering. Dit kwam doordat de gevoeligheid zoo groot was, dat h altijd klein kon worden gekozen, bijv. 10 Gauss, waardoor de storende effecten, die evenredig met h^2 zijn, relatief klein worden. De methode is natuurlijk alleen bruikbaar, wanneer de meetvelden h zoo klein zijn, dat zij de remanenties, die een hoek van 90° met de h -richting maken, niet beïnvloeden, en ook zoo klein zijn, dat zij zelf geen aanleiding geven tot irreversibele processen.

Het bleek wel noodig te zijn het praeparaat te arrêteeren tijdens de magnetisatie in het groote veld H . De beide storende koppels treden hierbij natuurlijk ook op en zijn hierbij zooveel grooter, dat door de hierbij ontstane draaiïng de remanentie natuurlijk

niet de gewenschte richting zou krijgen. De eenvoudige arrêtatie-inrichting die van buiten af bediend kon worden is zichtbaar in de figuur. Het aluminium cylindertje K wordt omhoog getild door een draaiing aan het slijpstuk L, het systeem kon daardoor niet meer vrij roteeren.

De grootte van het koppel $h\sigma$, kon gemakkelijk berekend worden uit de gemeten uitslag en de torsieconstante. Deze werd bepaald op de gebruikelijke manier (bepaling van den slingertijd met en zonder belasting van een hulpring met bekend traagheidsmoment).

In fig. 2 ziet men de uitvoering van het apparaat. Het bleek, dat het niet mogelijk was te meten, wanneer het praeparaat direct in de vloeistof hing. De door de kokende vloeistof veroorzaakte slingeringen waren dan storend. Het was dus noodig het praeparaat in een gasruimte onder de brengen. Het praeparaat werd met wat Dekothinsky-cement aan de dunne staaf C gelakt. Deze is boven in het toestel aan de torsiedraad D gelakt, die zelf weer bevestigd is aan de draaibare torsiekop E. Aan de staaf C is bovenaan ook het spiegel-tje M vast gemaakt. Om het vrij lange systeem voldoende rustig te krijgen was het noodig het in te spannen. Hiertoe diende het zeer dun uitgewalste brons-bandje F. Nadat het praeparaat gemonteerd was, werd het roodkoperen busje A in het roodkoperen stuk G geschoven. De aldus ontstane ruimte werd voldoende dicht gemaakt met behulp van een bakeliet laag, die na eenige dagen voldoende hard was en geen vloeibare waterstof doorliet. Om zeker te zijn dat de temperatuur van het praeparaat gelijk was aan die van het vloeistofbad, werd voor de voortzetting van het roodkoperen stuk G een glazen buis H gekozen, die aan het roodkoper gelascht werd. Deze lasch gaf, ook in de vloeibare waterstof, geen moeilijkheden en is ook nooit gebroken.

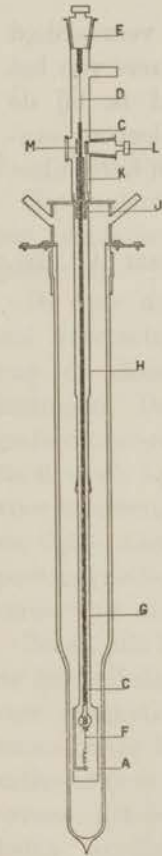


Fig. 2.

Om een idee van de gevoeligheid te geven kunnen we als een gemiddelde waarde opgeven een torsieconstante $C = 10$, gewicht stof 2 gram, en $h = 10$ Gauss. Men krijgt hiermede als kleinste

aantoonbare remanentie 10^{-4} cgs eenh. per gram, hetgeen in de meeste gevallen voldoende was.

Het hierbeschreven toestel is in hoofdzaak gelijk aan het door CONSTANT en FORMWALT¹⁾ gebruikte apparaat waarmede deze onderzoekers het magnetisch gedrag van ferromagnetische verontreinigingen hebben nagegaan.

De in dit hoofdstuk beschreven toestellen werden vervaardigd door de zeer deskundige instrumentmakers en glasblazers van het KAMERLINGH ONNES Laboratorium. Ook ondervond ik bij de voorbereiding der metingen steeds de hulp van de hiervoor aangewezen technici. Gaarne betuig ik hier hun allen mijn hartelijken dank.

¹⁾ F. W. CONSTANT and J. M. FORMWALT, Phys. Rev., **53**, 852 (A), 1938.

TWEEDE HOOFDSTUK.

Experimenteële resultaten.

§ 1. *Inleiding.*

Het onderzoek dat in dit proefschrift besproken wordt betreft het magnetisch gedrag van een aantal anhydrische zouten uit de ijzergroep.

De door ons verrichte metingen der susceptibiliteiten vormen een voortzetting en een uitbreiding in verschillende richtingen van de door WOLTJER en KAMERLINGH ONNES uitgevoerde metingen. Deze onderzoekers hadden zich indertijd de vraag gesteld of er zouten bestaan, die bij kamertemperatuur paramagnetisch, doch bij zeer lage temperaturen ferromagnetisch zijn. Hiervoor kwamen dan het eerst in aanmerking de zouten: CoCl_2 , NiCl_2 , en CrCl_3 . Gevonden werd echter steeds een susceptibiliteit van paramagnetische grootte orde, die echter bij waterstoftemperaturen van de veldsterkte afhing. (Zie blz. 3).

Zooals uit het voorgaande hoofdstuk duidelijk zal zijn, is juist de koppelbalans bij uitstek geschikt voor het doen van metingen van magnetisatiekrommen over een groot veldsterkte gebied, vooral waar het er om ging afwijkingen van de lineaire magnetisatiewet ($\sigma = \text{const. } H$) te constateeren. Met dit apparaat kon tevens het werk van WOLTJER en KAMERLINGH ONNES gemakkelijk worden uitgebreid tot het gebied van veel lagere veldsterkten. Dank zij de gemakkelijke verwisselbaarheid der stoffen en de geringe moeite die het instellen en centreeren ervan vereischte, hebben we metingen aan een vijftien-tal zouten kunnen verrichten, allen behoorende tot de ijzergroep.

De metingen aan het CoCl_2 gaan meer tot in detail dan die aan de andere stoffen. De susceptibiliteit van het CoCl_2 werd gemeten in velden van 50 tot 29000 Gauss toe; de mogelijke invloed van de physische gesteldheid van het poeder werd onderzocht evenals

de eventueele tijdafhankelijkheid van de magnetisatie. De metingen aan de meeste andere zouten bepalen zich tot het constateeren van het al of niet bestaan van een veldafhankelijkheid bij verschillende waterstoftemperaturen, terwijl de susceptibiliteit van enkele zouten ook in het heliumgebied werden gemeten.

Verder hebben we de door SCHUBNIKOW en SHALYT voor het eerst aangetoonde remanenties meer systematisch onderzocht voor al die zouten waarbij een reeds bij waterstoftemperaturen van het veld afhankelijke susceptibiliteit was gevonden. De remanentiemetingen betreffen voornamelijk de vragen: Hoe hangen de remanenties af van het maximale veld, waarin de stof zich heeft bevonden, en van de temperatuur; en, is er een grootere remanentie, wanneer de stof zich gedurende de afkoeling van ver boven tot ver beneden het „Curie-punt” in een constant magneetveld heeft bevonden, dan na een isotherme magnetisatie in het zelfde veld? Dit laatste naar aanleiding van hetgeen bij CoCl_2 gevonden was.

De theoretische interpretatie der gevonden resultaten was tot nu toe slechts door LANDAU ter hand genomen, doch met het oog op de nieuwere resultaten betreffende de vorm der magnetisatiekrommen en de remanenties was het zeer wenschelijk een dieper inzicht in de hier optredende problemen te krijgen. Van een phenomenologisch standpunt beschouwd vormen de hier bestudeerde zouten een overgang van het para- tot het ferro-magnetisme, doch een volledige quantitative theorie was tot nu toe niet mogelijk. Ook onze beschouwingen hebben min of meer het karakter van hypothesen. Het leek ons daarom beter de resultaten der metingen eerst van zuiver experimenteel standpunt te beschrijven, zonder eenige theoretische beschouwingen. In het volgende hoofdstuk zullen we eenige theoretische mogelijkheden bespreken, waardoor we geleid worden tot een interpretatie die alle gevonden resultaten kwalitatief doet begrijpen.

Een verdere uitbreiding van het onderzoek tot nog meer zouten heeft naar onze meening niet veel zin. Een meer directe toetsing van de theoretische beschouwingen zal slechts mogelijk zijn aan de hand van metingen van de magnetisatie van een-kristallen als functie van veld, temperatuur en kristalrichting.

§ 2. *Algemeene opmerkingen betreffende de metingen.*

Alle metingen zijn geschied aan poeders. Het te onderzoeken poeder werd zoo snel mogelijk in een van te voren gedroogd glazen

of koperen bolletje gebracht. Dit overbrengen moest meestal binnen een paar minuten geschieden om het vocht opnemen uit de lucht te voorkomen. Het gevulde bolletje werd dan zacht verwarmd, daarna werd de lucht eruit gepompt, eenig droog waterstof of heliumgas toegelaten en een klein stukje Dekothinsky-cement, dat van tevoren in het toevoerbuisje gedruwd was, werd dan met behulp van een puntbrandertje gesmolten, zoodat het zout daarna van de lucht was afgesloten. Het toevoerbuisje van het bolletje had een zoodanige diameter dat het klemmend geschoven kon worden in het ondereinde van de centrale glazen buis (vgl. fig. 1, blz. 7, buis H). Op deze wijze was het gemakkelijk mogelijk de praeparaten te verwisselen, zonder dat het noodig was de koppelbalans zelf te demonteeren. Het bij deze metingen gevolgde meetproces was nu als volgt:

Bij elk zout moest eerst worden nagegaan bij welke hoogte van het zout, d. w. z. bij welken stand van de schaalverdeling, die boven aan de centrale buis bevestigd was, het door het zout uitgeoefende koppel maximaal was. Dit was bij elk zout opnieuw noodig omdat de afmetingen van de buisjes met stof niet steeds precies de zelfde waren. Hiervoor werd dus de shuntwaarde (zie blz. 11) als functie van de hoogte gemeten. Een voorbeeld van een dergelijke meting ziet men in fig. 3.

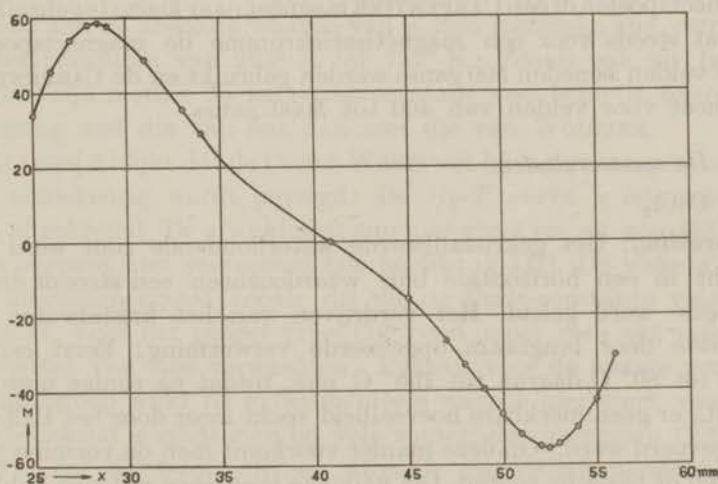


Fig. 3. Het koppel dat op het balansje wordt uitgeoefend, als functie van de hoogte x van het praeparaat.

Bij de metingen was het, zooals in het voorgaande hoofdstuk is uiteengezet, alleen maar noodig deze kromme in de buurt van de beide maxima te meten. Uit de figuur blijkt dat het koppel slechts 0,2% te klein wordt gemeten wanneer men een fout van 0,2 mm bij de hoogte instelling maakt. Dank zij een bij de schaalverdeeling aangebrachte nonius is de hierbij gemaakte fout nooit meer dan 0,1 mm zoodat hierdoor geen onnauwkeurigheden bij de metingen ontstaan. Wanneer nu de plaats van de beide maxima voor het te meten praeparaat bekend was, waren in het algemeen de beide maximale koppels (d. w. z. de daarbij gevonden shuntwaarden) zeer ongelijk, omdat door de onvermijdelijke inhomogeniteit van het magneetveld ook nog constante koppels kunnen optreden die niet van de plaats van het praeparaat afhangen. Daarom werd vervolgens de hoogte van de magneet of magneetspoel gevarieerd, totdat de shuntwaarden in de beide maxima gelijk waren. Zooals in het vorige hoofdstuk besproken is, behoeft deze laatste instelling slechts ruw te geschieden, de gemiddelde waarde van de twee shuntverhoudingen geeft nl. steeds het juiste resultaat. Hiermede was dan het centreeren en instellen voor alle temperaturen klaar en kon eenvoudig de magnetisatiekromme gemeten worden door het veld te varieeren en de shuntwaarden r/R te bepalen bij de gewenschte temperaturen.

Omdat deze instellingen zoo eenvoudig waren, was het mogelijk magneetspoelen of een CARPENTIER magneet naar keuze te gebruiken, zoodat steeds voor een magnetisatiekromme de magneetspoelen voor velden beneden 500 gauss werden gebruikt en de CARPENTIER magneet voor velden van 400 tot 5000 gauss.

§ 3. De meetresultaten.

a) CoCl_2 .

Bereiding: Het gekristalliseerde waterhoudende zout werd gebracht in een horizontale buis waardoorheen een stroom droog HCl-gas werd geleid. Het verdrijven van het kristalwater geschiedde door langzaam opgevoerde verwarming: Eerst eenige uren tot 80°C , daarna tot 100°C , enz., totdat na eenige uren bij 180°C . er geen merkbare hoeveelheid vocht meer door het HCl-gas meegevoerd werd. Op deze manier voorkomt men de vorming van oxyden of basische zouten. Om nader te bespreken redenen hebben we ook nog metingen verricht aan een praeparaat dat bij 1000°C . in een droge HCl-stroom was gesublimeerd.

De susceptibiliteit bij stikstof- en hogere temperaturen kon volgens de metingen van WOLTJER worden voorgesteld door een CURIE-WEISS wet:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

met een „Curie-temperatuur” $\theta = 20^\circ$, en een „Curie-constante” $C = 3,32$.

TABEL 2.

T	$\chi_{mol.} \cdot 10^2$	$\chi_{mol.} (T - 19)$
291	1,30	3,53
231	1,67 ₅	3,55
90,6	4,94	3,54
78,1	5,98	3,53 ₅
68,5 ₅	7,12	3,53 ₅
62,0	8,16	3,51

Susceptibiliteiten van het CoCl_2 (gesublimeerd).

Onze metingen geven $\theta = 19^\circ$, $C = 3,54$ (tabel 2). De oorzaak van deze verschillen is niet zeer duidelijk. In 1937 zijn metingen van FEHRENBACH gepubliceerd in het „Journal de Physique”¹⁾ waarop we nog nader zullen terug komen. Deze metingen betroffen speciaal het magnetonengetal en daarom was hierbij veel zorg besteed aan de absolute waarde van χ . Zijn metingen zijn verricht bij temperaturen van 295°K tot 737°K . Zooals ook uit fig. 4 blijkt is zijn meting bij kamertemperatuur veel beter in overeenstemming met die van ons dan met die van WOLTJER.

Uit tabel 2 blijkt dat de CURIE-WEISS wet bij lagere temperaturen niet nauwkeurig wordt gevolgd: De $1/\chi-T$ curve is iets van de T -as af gekromd. De afwijkingen zijn niet groot en uit een theoretisch oogpunt niet verrassend (zie hoofdstuk III). De waarde van het magnetonengetal zooals dit uit de Curie-constante volgt is $\mu = 5,34$. Voor het geheel vrije Co^{++} -ion moet men een magnetonengetal van 6,56 verwachten. Evenals voor de meeste zouten der ijzergroep wijkt de experimenteele waarde hier sterk van af. Zooals bekend is vindt men bij vele zouten der ijzergroep (V^{+++} , Cr^{+++} en Ni^{++} -zouten) een atomair magnetisch moment dat tamelijk goed overeenkomt met dat, wat men zou verwachten als

¹⁾ C. FEHRENBACH, J. Phys. Radium, (7), 8, 11, 1937.

alleen het resulterende spinmoment van de niet gecompenseerde electronen voor het paramagnetisme aansprakelijk was, de z.g. Bose-Stoner waarde van het moment. Theoretisch gesproken beteekent dit dat bij deze zouten de electriche velden ter plaatse van de magnetische ionen de baanbewegingen wijzigen. In het algemeen ontstaan er meerdere toestanden en in de genoemde gevallen heeft dus de baanbeweging van den toestand met de laagste energie geen magnetisch moment. De andere ontstane toestanden hebben blijkbaar zoo'n hooge energie dat zij bij de meet-temperaturen geen rol spelen. Het atomaire moment dat echter

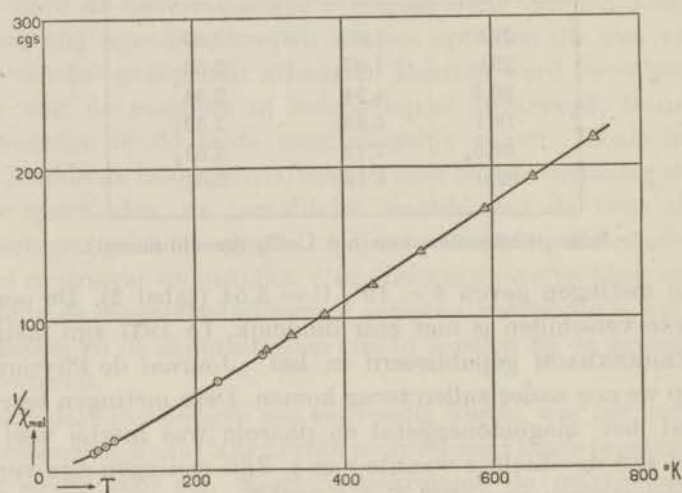


Fig 4. De waarden van χ_{mol} van CoCl_2 . Δ Metingen van Fehrenbach, \odot Onze metingen.

bij de meeste cobalt-zouten en in het bijzonder ook bij het CoCl_2 optreedt is belangrijk grooter dan deze Bose-Stoner waarde, die voor het Co^{++} -ion 3,87 zou zijn. Hier levert de baanbeweging dus nog een duidelijk merkbare bijdrage tot het atomaire magnetische moment. Deze conclusie wordt nog bevestigd door de gyromagnetische metingen van SUCKSMITH¹⁾, die voor den splitsings factor van Landé 1,5 vond, terwijl deze voor een zuiver spinmoment 2 zou moeten zijn.

De metingen van WOLTJER en KAMERLINGH ONNES²⁾ gaven

¹⁾ W. SUCKSMITH, Proc. roy. Soc. London, A, 133, 179, 1931.

²⁾ H. R. WOLTJER en H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden 173b en 173c, 1925.

TABEL 3.

$T = 20,46^\circ \text{ K}$		$T = 14,5^\circ \text{ K}$	
H	χ_{mol}	H	χ_{mol}
51	0,214	51	0,187
154	0,213	128	0,188
310	0,213	256	0,188
462	0,213 ₆	462	0,189 ₃
960	0,215	960	0,194
1200	0,216 ₆	1420	0,199
1800	0,220 ₉	2350	0,210 ₆
3120	0,233 ₁	3600	0,228 ₂
5150	0,252 ₆	5200	0,248 ₉
9140	0,285	9240	0,294
13200	0,304	13300	0,315
18500	0,321	18500	0,331
20400	0,325	20400	0,331
22900	0,330	22900	0,336

TABEL 4.

H	χ_{mol}
23600	0,332 ₂
25300	0,331 ₇
29400	0,332 ₉

De susceptibiliteit van CoCl_2 in hooge veldsterkten bij $14,6^\circ \text{ K}$.

Susceptibiliteiten van CoCl_2 in het waterstofgebied.

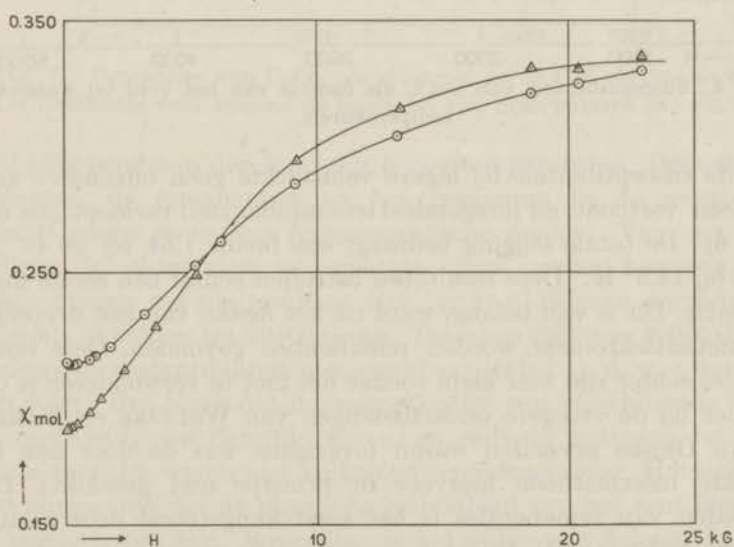


Fig. 5. De susceptibiliteit van gesublimeerd CoCl_2 als functie van het magnetveld bij $20,46^\circ \text{ K}$ (\circ) en $14,5^\circ \text{ K}$ (Δ).

een susceptibiliteit die bij waterstoftemperaturen van de veldsterkte afhing, iets dat nog niet eerder voor een paramagnetisch zout gevonden was. Voor het CoCl_2 neemt de susceptibiliteit met de veldsterkte toe. Bij de laagste door hen gebruikte veldsterkte (3300 Gauss) is zij nog vrij sterk variabel. Het leek ons daarom van belang ook metingen te doen bij veel lagere veldsterkten, te meer omdat daarbij meestal eventueel ferromagnetische eigenschappen duidelijker voor den dag komen. Onze meetresultaten tusschen 51 en 22900 Gauss zijn te vinden in tabel 3, fig. 5. Men ziet

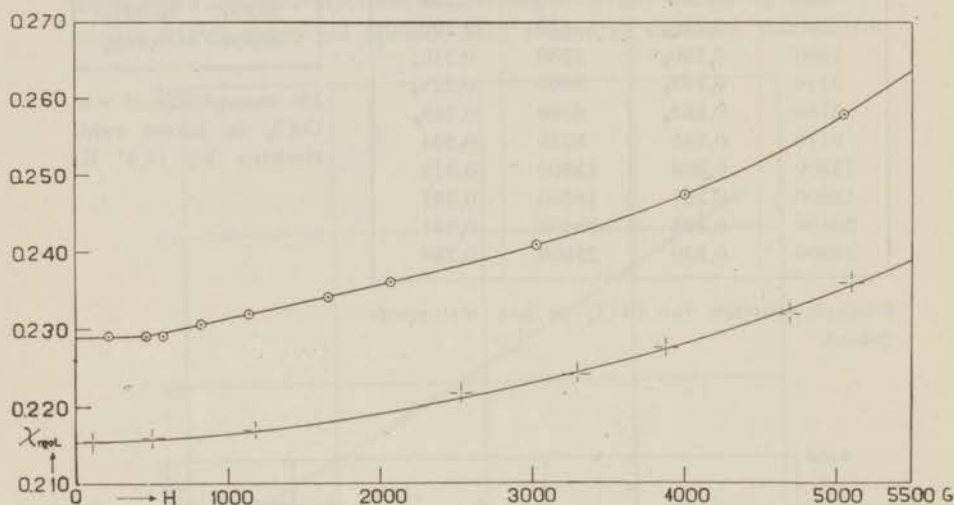


Fig. 6. Susceptibiliteit van CoCl_2 als functie van het veld bij waterstoftemperaturen.

dat de susceptibiliteit bij lagere veldsterkte geen bijzondere anomalieën vertoont, en integendeel iets minder steil verloopt (zie ook fig. 6). De totale stijging bedraagt een factor 1,54 bij $20,46^\circ$ en 1,80 bij $14,5^\circ$ K. Deze resultaten betreffen echter een eerste magnetisatie. Dit is van belang, want na het meten van een dergelijke magnetisatiekromme worden remanenties gevonden. Deze remanenties echter zijn zeer klein zoodat het niet te verwonderen is dat ze niet bij de vroegere onderzoekingen van WOLTJER en KAMERLINGH ONNES gevonden waren (overigens was de door hen gebruikte meetmethode hiervoor in principe niet geschikt). Het optreden van remanenties is het eerst aangetoond door SCHUBNIKOW en SHALYT¹⁾. In fig. 7 vindt men de remanentie-metingen

¹⁾ L. W. SCHUBNIKOW en S. SHALYT, Phys. Z. Sow. Union, 11, 566, 1937.

van SCHUBNIKOW en SHALYT als functie van het maximale veld waarin gemagnetiseerd is. Op onze metingen der remanenties komen we nog nader terug.

SCHUBNIKOW en zijn medewerkers ¹⁾ konden ook aantonen dat de soortelijke warmte van het CoCl_2 en van een aantal andere anhydrische zouten bij lage temperaturen anomalieën vertoonde, die vooral in het geval van het CoCl_2 wel zeer analoog aan die voor een gewoon ferromagneticum bij de CURIE-temperatuur zijn. In het geval van het CoCl_2 vonden zij een maximum bij $24,9^\circ \text{K}$,

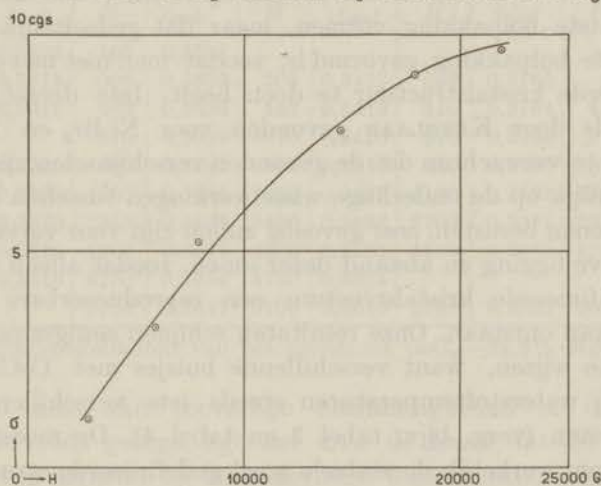


Fig. 7. Remanties van CoCl_2 per grammol. bij $20,4^\circ \text{K}$ als functie van het maximale veld volgens de metingen van SCHUBNIKOW en SHALYT.

steil aflopend aan den kant der hooge temperaturen. Deze eigenschappen, de remanenties en het maximum in de soortelijke warmte, doen sterk aan ferromagnetisme denken. Van een verzadiging is echter niets te bemerken. Een speciaal hiervoor verrichte meting gaf als resultaat dat bij $14,6^\circ \text{K}$ geen verzadiging optreedt in velden tot 29400 Gauss. Tusschen 25000 en 29000 Gauss varieert de susceptibiliteit niet merkbaar (tabel 4), d. w. z. minder dan 0,5%. Het bleek dat de magnetisaties van verschillende buisjes met CoCl_2 niet dezelfde waren, en zelfs de metingen aan één buisje verricht, waren niet volkomen reproduceerbaar. Het leek ons niet onmogelijk dat de physische gesteldheid van het zout hiervan de oorzaak kon zijn. Bovendien is het voldoende bekend hoe de

¹⁾ O. TRAPEZNIKOWA en L. W. SCHUBNIKOW, Phys. Z. Sow. Union, 7 66, 1935; 7, 255, 1935.

physische gesteldheid van een ferromagnetisch materiaal de magnetische eigenschappen zooals de hardheid en de remanenties kan beïnvloeden. Nu is de kristalstructuur van de tweewaardige chloriden zoo, dat men kan zeggen dat de chloor-ionen een dichtste bolpakking vormen, waartusschen op bepaalde plaatsen tusschen 6 chloor-ionen de metaal-ionen te vinden zijn. Bij de gevolgde bereidingswijze was het zout niet hooger verhit geweest dan tot 200° C. Hierdoor is het echter mogelijk dat niet de meest stabiele vorm van het kristalrooster ontstaan is waarbij de chloor-ionen een kubische dichtste bolpakking vormen, maar dat gedeeltelijk ook een hexagonale bolpakking gevormd is, zoodat men niet met een goed gedefinieerde kristalstructuur te doen heeft. Iets dergelijks was bijv. reeds door KETELAAR gevonden voor Ni Br_2 en Ni J_2 ¹⁾. Het is nu te verwachten dat de gevonden verschijnselen, die hoogst waarschijnlijk op de onderlinge wisselwerkingen tusschen de magnetische ionen berusten, zeer gevoelig zullen zijn voor variaties van de relatieve ligging en afstand dezer ionen, zoodat alleen voor een goed gedefinieerde kristalstructuur een reproduceerbare susceptibiliteit kan ontstaan. Onze resultaten schijnen eenigszins in deze richting te wijzen, want verschillende buisjes met CoCl_2 gaven vooral bij waterstoftemperaturen steeds iets verschillende susceptibiliteiten (verg. bijv. tabel 3 en tabel 4). De meest zekere methode om werkelijk de stabiele goed gedefinieerde structuur te krijgen is sublimeren van het zout. Dit hebben we daarom gedaan bij een temperatuur van ongeveer 1000° C. in een droge HCl-stroom. Hierbij werd een zeer fijn blauw poeder verkregen. De resultaten waren echter kwalitatief gesproken de zelfde als bij het niet gesublimeerde zout. De metingen van fig. 5 en tabel 3 hebben op dit gesublimeerde zout betrekking. Wel bleek dat de resultaten nu goed reproduceerbaar waren. Deze bevindingen zijn analoog aan die van FEHRENBACH ²⁾, die ook alleen voor het gesublimeerde zout reproduceerbare waarden kreeg.

Tenslotte leek het ons niet onmogelijk dat de genoemde resultaten, zooals de afwezigheid van een verzadiging en de geringe grootte der magnetisaties, samenhangen met het feit dat de metingen verricht zijn aan poeders. Het is nl. bekend dat bij gewone ferromagnetische materialen de hardheid sterk toeneemt wanneer men korrels van steeds kleinere afmetingen neemt. Om na te gaan of dit

¹⁾ J. A. A. KETELAAR, Z. Kristallogr., 88, 26, 1934.

²⁾ loc. cit.

hier het geval was hebben we ook metingen verricht aan een massief blokje CoCl_2 verkregen door smelten van een groote hoeveelheid poeder. De susceptibiliteitsmetingen hieraan verricht gaven echter volkomen de zelfde resultaten als die van het poeder. Een met het veld langzaam toenemende susceptibiliteit van paramagnetische grootte orde schijnt dus werkelijk een eigenschap van het CoCl_2 te

TABEL 5.

$T = 20,52^\circ$		$T = 19,72^\circ$		$T = 18,86^\circ$		$T = 17,93^\circ$		$T = 14,37^\circ$	
H	χ_{mol}	H	χ_{mol}	H	χ_{mol}	H	χ_{mol}	H	χ_{mol}
256	0,3623	103	0,3637					154	0,2596
513	0,3618	308	0,3639	308	0,3427	256	0,3165		
570	0,3618	462	0,3638	462	0,3419	410	0,3164	410	0,2593
		570	0,3639	570	0,3420	370	0,3164	570	0,2606
800	0,3620	800	0,3642	800	0,3417	650	0,3160	800	0,2635
1400	0,3620	1250	0,3644	1250	0,3423	1100	0,3195	1300	0,2670
2300	0,3620	2350	0,3653	2400	0,3482	2200	0,3271	2350	0,2822
4200	0,3615	4200	0,3672	4200	0,3581	4100	0,3450	4200	0,3186
5100	0,3618	4750	0,3686	4750	0,3604				
		5100	0,3687	5100	0,3616	5100	0,3523	5050	0,3325

Susceptibiliteiten van het mengzout CoCl_2 —32,6% MgCl_2 .

zijn die niet aan toevallige omstandigheden te danken is.

Zooals reeds gezegd, ligt het voor de hand dat de gevonden anomalieën berusten op de onderlinge wisselwerkingen der metaal-ionen, en men zal verwachten dat deze wisselwerkingen sterk van den onderlingen afstand zullen afhangen. We hebben daarom ook metingen verricht aan een mengzout waarbij het CoCl_2 verdund was met MgCl_2 . Dit zout was verkregen door samensmelten van de twee chloriden in vacuum. De resultaten vindt men in tabel 5, fig. 8. Men ziet, dat bij $20,52^\circ \text{K}$ de susceptibiliteit nu practisch niet van het veld afhangt, maar dat bij dalende temperatuur er een steeds sterker wordende veldafhankelijkheid optreedt. Metingen bij hogere temperatuur aan dit mengzout uitgevoerd gaven een susceptibiliteit die tusschen 293° en 65°K voorgesteld kon worden door $\chi(T - 16,5) = C$, terwijl voor het niet verdunde zout in het zelfde temperatuurgebied gevonden was $\chi(T - 19) = C$. Omdat men echter bij een mengzout ten allen tijde te doen heeft met een statistiek van verschillende afstanden tusschen de cobalt-ionen is het probleem theoretisch nog gecompliceerder dan bij het zuivere CoCl_2 . We hebben hierom het onderzoek niet verder uitgebreid tot meerdere mengzouten.

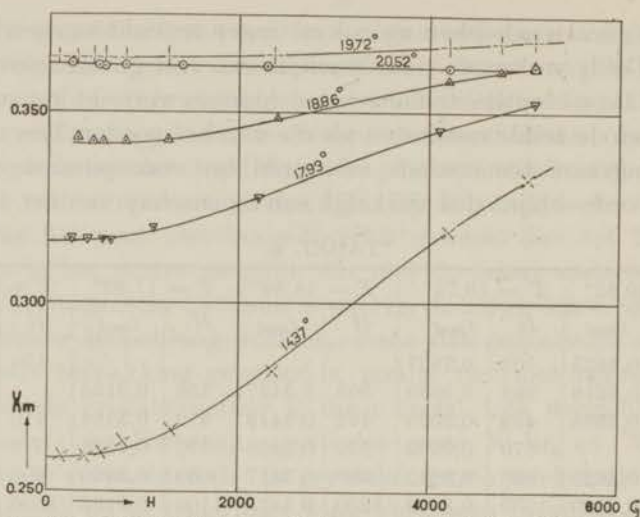


Fig. 8. Susceptibiliteiten van het mengzout CoCl_2 —32,6% MgCl_2 als functie van het veld bij verschillende waterstoftemperaturen.

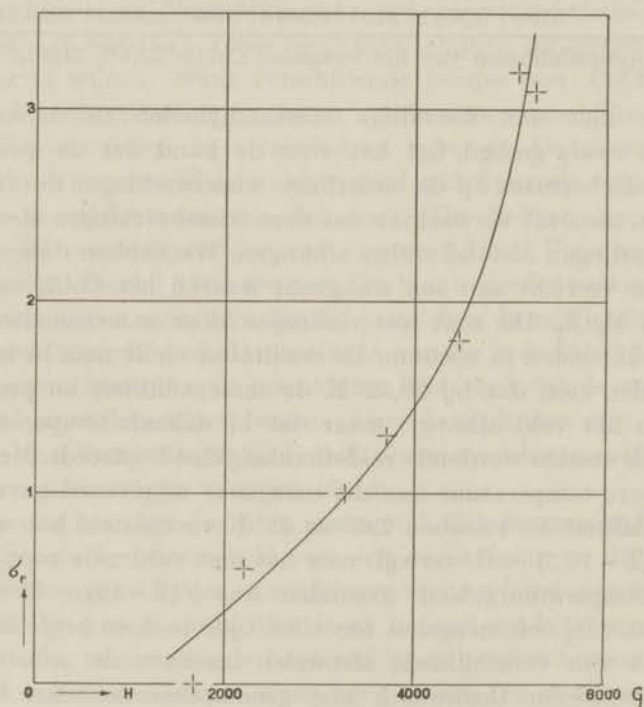


Fig. 9. Remanenties σ_r van CoCl_2 per grammol bij 20,4° K als functie van het maximale veld H_m .

Dank zij de eigenschappen van de koppelbalans konden we de magnetisatiekrommen tot in zeer lage veldsterkten meten. Het optreden van remanenties was, zooals reeds gemeld, voor het eerst door SCHUBNIKOW en SHALYT gevonden (fig. 7). Zij volgen ook uit onze magnetisatiemetingen bij lage veldsterkten (fig. 9). Wij vonden remanenties van de zelfde grootte orde als SCHUBNIKOW en SHALYT, varierende voor de verschillende praeparaten. Voor het gesmolten en voor het gesublimeerde zout waren de remanenties in velden tot 5000 Gauss 1,5 tot 2 keer kleiner dan voor de andere praeparaten. Verder bleek het ons dat het magnetiseeren tot ongeveer 800 Gauss binnen de meetnauwkeurigheid een reversibel proces is. Het optreden van remanenties schijnt slechts door velden hooger dan 1000 Gauss te kunnen worden veroorzaakt (tabel 6, fig. 9). Hierbij merken we op dat de afwijkingen van de lineariteit beneden 800 Gauss ook zeer gering zijn (tabel 3, fig. 5). Bij hogere veldsterkten ontstaan beiden tegelijkertijd doch de remanenties blijven echter steeds een belangrijke factor, (ongeveer 100 keer) kleiner dan de afwijkingen van de lineariteit.

TABEL 6.

$T = 20^{\circ},4$	
H_m	σ_r
(Gauss)	(cgs)
0	-0,05 †)
500	-0,03
1000	+0,14
1400	+0,29
1900	+0,81
3300	+1,80

Remanenties van CoCl_2 per grammol. bij lagere velden.

†) Deze kleine negatieve remanenties waren waarschijnlijk ontstaan door het aardveld, dat tijdens de afkoeling niet gecompenseerd was (vgl. blz. 45).

Uit de hier genoemde feiten zou men verwachten dat de coërcitiefkrachten groot, in elk geval hooger dan 800 Gauss zijn. Dit werd ook werkelijk gevonden. Hoe grootter het magnetiseerende veld H_m , hoe grootter ook de remanenties en daarmede ook de coërcitiefkrachten (tabel 7). Helaas konden we onze metingen over de remanenties en coërcitiefkrachten niet uitbreiden tot hogere veldsterkten, daar we slechts konden beschikken over een kleine

CARPENTIER magneet. Uit het steeds toenemen der remanenties ook na zeer hoge velden (fig. 7) zou men verwachten dat de coercitief-

TABEL 7.

H_m	σ_r	H_c
2400	0,6	1100
4000	1,8	2750
5000	3,2	3500

De coërcitiefkrachten H_c noodig voor het doen verdwijnen van de remanenties σ_r die na verschillende maximale velden H_m gevonden worden.

krachten zeer aanzienlijk kunnen worden. We moeten hierbij opmerken dat *de term coercitiefkracht hier een andere beteekenis heeft dan gewoonlijk*. Bij de gewone ferromagnetische materialen bedoelt men hiermee die veldsterkte waarin de totale magnetisatie nul wordt, wanneer men eerst door magnetiseeren een remanentie in een bepaalde richting heeft. De grootte der coercitiefkracht kan men aflezen uit de hysteresefiguur als de abeissen der snijpunten van deze kromme met de H -as. In ons geval echter is de magnetisatie altijd voor het grootste deel reversibel. Stel dat men eerst door een veld van eenige kilo Gauss een remanentie verkregen heeft. De beteekenis van de snijpunten van de hysteresekromme met de H -as is voor het CoCl_2 deze, dat daar de totale magnetisatie nul is doordat er op een bestaande remanente magnetisatie een reversibele magnetisatie in tegengestelde richting gesuperponeerd wordt. De hiervoor benodigde veldsterkte volgt reeds uit de grootte der remanentie en de in dit gebied geheel reversibele susceptibiliteit, en is verder niet interessant. Maakt men daarna het veld weder nul dan wordt de oorspronkelijke remanentie weer onveranderd teruggevonden. In het algemeen konden de magnetisaties beneden 800 Gauss altijd voorgesteld worden door de lineaire betrekking $\sigma = \chi_o H + \sigma_r$, waarbij de remanentie σ_r natuurlijk van de voorgeschiedenis afhangt, doch χ_o , de aanvangs-susceptibiliteit, binnen de meetnauwkeurigheid onafhankelijk van de voorgeschiedenis reproduceerbaar is (fig. 10).

Het is duidelijk dat voor het CoCl_2 (en ook voor de andere anhydrische zouten) de coercitiefkracht in den boven genoemden gewonen zin van het woord geen maat voor de magnetische hardheid is. We zullen daarom in dit proefschrift den term coercitiefkracht op de volgende manier definiëeren: Er zij een bepaalde remanentie. De coercitiefkracht is dan een dusdanig veld in de tegengestelde

richting dat er na het afzetten ervan geen remanentie meer over is. De op deze manier gedefinieerde coercitiefkrachten zijn, zoals reeds gezegd, voor het CoCl_2 zeer groot.

De optredende remanenties zijn zeer klein. Dit maakt dat we geen hysteresekromme op schaal van het CoCl_2 kunnen geven. Een klein gedeelte ervan vindt men in fig. 10.

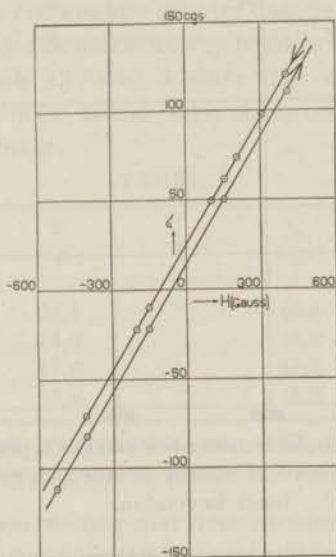


Fig. 10. Detail van een hystereselus van het CoCl_2 , beschreven tusschen $+ 5000$ en $- 5000$ Gauss. Gedurende de afkoeling was een veld van 2800 Gauss aanwezig geweest, waardoor een thermomagnetische remanentie ontstaan was.

Door een toevallige omstandigheid werd nog de volgende eigenschap van het CoCl_2 ontdekt. De tot nu toe besproken remanenties zijn gevonden na een isotherme magnetisatie. Wanneer men echter tijdens het afkoelen, d. w. z. tijdens het vullen van de cryostaat met vloeibare waterstof een constant magneet veld heeft gehad, dan vindt men na het afzetten hiervan een remanentie die belangrijk, bijv. een factor 10, grooter is dan de remanentie na een isotherme magnetisatie tot in het zelfde veld. Bij een van onze metingen was het gebeurd dat de cryostaat gevuld werd terwijl ze tusschen de polen van de CARPENTIER magneet stond. Bij het meten van de magnetisatiekromme werd nu een remanentie gevonden die zelfs door een veld van 5000 Gauss in de tegengestelde richting niet tot verdwijnen gebracht kon worden. De eenige in

aanmerking komende oorzaak scheen ons het remanente veld van de magneet te zijn (ongeveer 50 Gauss). Inderdaad bleek bij een systematisch onderzoek in deze richting dat zelfs een klein veld op deze manier grootere remanenties te voorschijn riep dan de

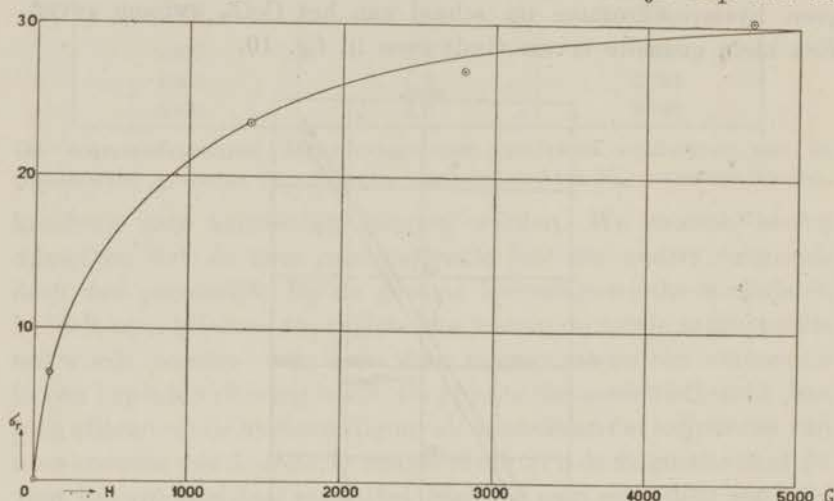


Fig. 11. Thermomagnetische remanenties van CoCl_2 per grammol bij $20,4^\circ \text{K}$ als functie van het magneetveld waarin de stof zich gedurende de afkoeling heeft bevonden.

hoogste beschikbare velden bij een isotherme magnetisatie (fig. 11). De grootte der hierbij behorende coercitiefkrachten was niet te schatten aangezien zelfs het grootste beschikbare veld van 5300 Gauss niet in staat was om de zoo verkregen remanenties belangrijk te verkleinen.

TABEL 8.

H	σ_r
100	7,1
1400	23,5
2800	27,0
4700	30,3

Thermomagnetische remanenties σ_r van CoCl_2 per grammol.

Een dergelijk gedrag was reeds eerder gevonden voor sommige materialen, en in navolging van FORESTIER, die dit verschijnsel aan verschillende ferromagnetische oxyden onderzocht ¹⁾, zullen we

¹⁾ H. FORESTIER, C. R. Acad. Sci. Paris, 183, 787, 1926; 201, 45, 1935.

deze remanenties *thermomagnetische remanenties* noemen. In fig. 11, tabel 8 kan men zien dat deze remanenties reeds bij betrekkelijk lage veldsterkten niet meer sterk toenemen als functie van het magnetiserende veld. Dit is dus in tegenstelling tot de isotherme remanenties, die steeds blijven toenemen ook na magnetisatie tot in de hoogste velden (fig. 7). Reeds in een veld van 1000 Gauss is de thermomagnetische remanentie groter dan de isotherme remanentie in het hoogste door SCHUBNIKOW gebruikte veld van 22000 Gauss. Overigens blijft ook zij veel kleiner dan de afwijking van de lineariteit, die bij 5000 Gauss bijv. reeds ongeveer 190 cgs. eenh. per grammol. bedraagt.

TABEL 9.

T (°K)	σ_r (cgs)
20,4	45,4
14,0	48,2
17,6	47,2
20,4	45,3

Thermomagnetische remanenties van CoCl_2 bij verandering der temperatuur (zonder uitwendig magneetveld).

Tot nu toe hebben we nog niet over de temperatuurafhankelijkheid in het gebied der anomalieën gesproken. Hierover kunnen we kort zijn. Het belangrijkste feit is dat volgens de metingen van WOLTJER en KAMERLINGH ONNES¹⁾ de magnetisatiekromme in het heliumgebied weinig van de temperatuur afhangt, en hier ook niet sterk verschilt van die in het waterstofgebied. De aanvangsusceptibiliteit is bij lagere temperatuur iets kleiner. Dit openbaart zich bij de veel lagere velden waarin wij hebben kunnen meten reeds in het waterstofgebied duidelijk. De susceptibiliteit bij hogere veldsterkten echter neemt iets toe bij dalende temperatuur. Deze toename is zwak, slechts enkele procenten. Deze resultaten waren voor alle gebruikte buisjes dezelfde, hoewel quantitatief iets verschillend. We hebben niet den indruk dat de laatst genoemde toename van de susceptibiliteit het gevolg zou zijn van een niet volkomen watervrij zijn van het zout²⁾. Dit is vooral bij het gesu-

¹⁾ H. R. WOLTJER and H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Kam. Onnes Lab. Leiden, 173c, 1925.

²⁾ Vgl. W. J. DE HAAS and C. J. GOETER, Comm. Kam. Onnes Lab. Leiden, 215a, 1931.

blimeerde zout zeker uitgesloten. Ook de thermomagnetische remanenties nemen eenige procenten toe wanneer (in afwezigheid van een magneetveld) de temperatuur verder van $20,4^{\circ}$ tot $14,0^{\circ}$ K wordt verlaagd (tabel 9). Deze verandering is reversibel: meet men daarna weer bij $20,4^{\circ}$, dan vindt men de oorspronkelijke waarde weer terug. De hardheid van het zout is bij $14,5^{\circ}$ nog iets groter dan bij $20,4^{\circ}$ K: De remanentie die men bij $14,5^{\circ}$ K vindt na een magnetisatie tot in 5000 Gauss is iets kleiner dan bij die $20,4^{\circ}$ K (nl. 2,4 en 3,4 cgs. eenh. resp. bij een bepaald praeparaat). Overigens hebben we dit laatste niet uitvoeriger onderzocht omdat het nauwkeurige meten van de isotherme remanenties zeer bemoeilijkt wordt door het feit dat zij eenigszins van den tijd afhangen. Zoo neemt bijv. de remanentie verkregen door isotherme magnetisatie in 5000 Gauss bij $20,4^{\circ}$ K in den loop van drie uur 10% af. Dit was reeds gevonden door SCHUBNIKOW en SHALYT die mededeelen dat een remanentie verkregen door magnetisatie in 22000 Gauss na 50 uren 20% gedaald was, en daarna in den loop van 80 uren practisch niet meer veranderde. Of dit essentieel een verloop met den tijd is, of wel veroorzaakt wordt door onvermijdelijke schokken van het apparaat bijv. door de kokende vloeistof, kunnen we niet zeggen.

Dank zij de methode met de koppelbalans was het mogelijk om te controleeren of de magnetisatie de wisselingen van het magneetveld bij waterstof temperaturen snel volgde. Hiertoe werd eerst in een bepaald veld gemagnetiseerd en de compenseerende shuntweerstand ingesteld (zie blz. 11). Daarna werd de meetstroom door de spoeltjes verbroken, en het magneetveld veranderd, bijv. gecommuteerd. Zonder meetstroom werken er natuurlijk geen koppels op het koppelbalansje en dit is dus in rust gebleven. Na eenigen tijd wachten werd dan het magneetveld zoo snel mogelijk terug-gecommuteerd en de meetstroom ingeschakeld. Op deze manier kon men gemakkelijk constateeren of de oorspronkelijk ingestelde compensatie weer onveranderd terug gevonden werd. Dit bleek inderdaad het geval te zijn. Verder bleek dat na anderhalf uur wachten deze shuntwaarde practisch niet was veranderd. Wanneer dus de magnetisatie bij waterstoftemperaturen het veld niet onmiddellijk zou volgen dan moet het verloop of wel zeer vlug (binnen 0,5 sec.) of wel zeer zwak en langzaam zijn (minder dan 1% in $1\frac{1}{2}$ uur).

Tenslotte werd nog gevonden dat de thermomagnetische remanenties niet verlopen in den tijd, d. w. z. minder dan 1% in

27 uren. Ook al wegens de reeds vermelde reversibiliteit van de temperatuurvariatie van de thermomagnetische remanenties kunnen we dus zeggen dat de stof hierbij in een stabielere toestand schijnt te zijn dan bij de isotherme remanenties.

Het is opmerkelijk dat, terwijl de hier beschreven anomalieën bij waterstoftemperaturen gevonden worden en daar slechts weinig van de temperatuur afhangen, ze bij stikstoftemperaturen volkomen afwezig zijn. De calorische metingen van SCHUBNIKOW en zijn medewerkers zijn de eenige gegevens waarover men beschikt in het tusschengelegen temperatuurgebied. Het door hen gevonden maximum van de soortelijke warmte heeft zijn top bij $24,9^{\circ}$ K. Betreffende de remanenties kunnen we nog vermelden zij in een nauw temperatuurgebied verdwijnen wanneer de cryostaat langzaam warmer wordt nadat de waterstof verdampt is. Dit gebeurt bij een temperatuur die ligt tusschen en 25° en 27° K. Hoewel hierbij natuurlijk geen temperatuur-evenwicht heerscht kunnen deze grenzen niet heel ver mis zijn, aangezien er een goed thermisch contact was tusschen de Pb-thermometer en de stof. Gedurende het warmer worden hebben we bovendien kunnen constateeren dat de aanvangssusceptibiliteit eerst nog belangrijk stijgt. Het lijkt dus waarschijnlijk dat er een verband bestaat tusschen de magnetische anomalieën en de extra soortelijke warmte; zij treden beide beneden een zelfde, kritische temperatuur op.

b) CoBr_2 .

Bereiding: Het gekristalliseerde zout werd fijn gepoederd en tot 130° C verhit, waardoor het kristalwater werd afgegeven en het groene anhydrische zout ontstond.

De metingen aan het CoBr_2 zijn niet zoo uitvoerig als die aan het CoCl_2 . Het bleek dat beneden 16° K remanenties optreden die in het waterstof gebied sterk van de temperatuur afhangen. In fig. 12, tabel 10 vindt men bijv. remanenties van CoBr_2 telkens na een isotherme magnetisatie tot 5150 Gauss, als functie van de temperatuur. Terwijl bij het CoCl_2 de remanenties bij het kookpunt van waterstof nog bestaan en eerst verdwijnen bij een temperatuur in de buurt van 25° K, gebeurt dit laatste voor het CoBr_2 in het waterstofgebied. Helaas werd een meer gedetailleerd onderzoek van de magnetische eigenschappen in de buurt

van het Curie-punt, 16°K , bemoeilijkt door het feit dat de susceptibiliteit van dit zout in het waterstofgebied niet goed reproduceerbaar was. Bij hogere temperaturen was dit wel het geval. Bij het kookpunt van zuurstof bijv. werd voor de susceptibiliteit

TABEL 10.

T	σ_r
14,20	1,05
14,70	1,02
15,20	0,78
16,02	0,24
16,57	0,05
16,81	0,03
17,16	0,01 ₄
17,85	0,01 ₁

Remanenties σ_r van CoBr_2 bij stijgende temperatuur.

Deze remanentie was door isotherme magnetisatie bij $14,2^\circ \text{K}$ in 5000 Gauss verkregen.

ceerbaar was. Bij hogere temperaturen was dit wel het geval. Bij het kookpunt van zuurstof bijv. werd voor de susceptibiliteit

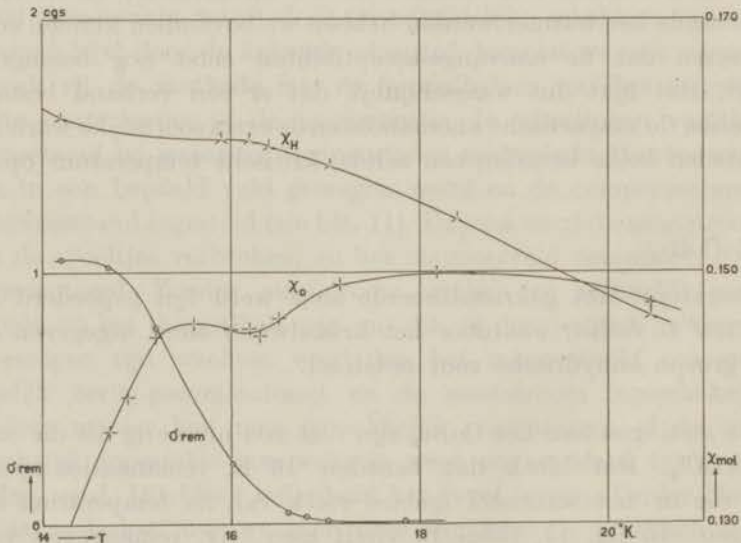


Fig. 12. De remanenties σ_r en de susceptibiliteiten bij $H = 0$, (X_0) en bij $H = 22200$ (X_H), van CoBr_2 per grammol.

herhaalde malen binnen de meetnauwkeurigheid precies de zelfde waarde gevonden. Het is dus onwaarschijnlijk dat de variabiliteit in het waterstofgebied een kwestie van meetfouten zou zijn. De

metingen die zich over een tijdsduur van drie weken uitstrekken gaven een in dezen tijd steeds stijgende susceptibiliteit. Aan het einde van deze drie weken was de aanvangssusceptibiliteit bij $20,4^{\circ}\text{K}$ ongeveer 10% hooger dan bij de eerste metingen. Uit het gezegde volgt ook dat deze niet-reproduceerbaarheid niet het gevolg kan zijn van een lek in het apparaat, waardoor zuurstof toe zou kunnen treden. Bovendien werd dit toenemen van de susceptibili-

TABEL 11.

T ($^{\circ}\text{K}$)	χ_0 (cgs)	T ($^{\circ}\text{K}$)	χ_{22200} (cgs)
20,45	0,1475	20,4	0,1465
18,17	0,1500	18,4	0,1542
17,15	0,1490	17,05	0,1584
16,50	0,1463	16,4	0,1600
16,20	0,1455	16,2	0,1604
16,00	0,1455	15,9	0,1605
15,65	0,1459	14,2	0,1621
15,20	0,1449		
14,90	0,1401		
14,70	0,1374		
14,26	0,1295		

De susceptibiliteit van CoBr_2 bij $H = 0$ en bij $H = 22200$ Gauss in het waterstofgebied.

teit gevonden zoowel bij de metingen met de koppel-balans als bij die met de balans in de groote magneet voor de hooge veldsterkten. Het had dus niet veel zin om uitvoerige en nauwkeurige metingen aan dit zout te verrichten.

Bij het kookpunt van waterstof, $20,4^{\circ}\text{K}$, bestaat er nog geen duidelijke veldafhankelijkheid. Bij dalende waterstoftemperaturen neemt de susceptibiliteit in hooge velden (22200 Gauss) monotoon toe, die bij lage veldsterkten (200 Gauss) echter hangt op een gecompliceerde manier van de temperatuur af, doch blijft daarbij steeds kleiner dan die in hooge veldsterkten (tabel 11, fig. 12). Deze bij lager wordende temperaturen steeds duidelijker wordende veldafhankelijkheid heeft dus bij het CoBr_2 het zelfde teeken als die bij het CoCl_2 . Beneden $15,5^{\circ}\text{K}$ neemt de aanvangssusceptibiliteit sterk af, zoodat te verwachten is dat de veldafhankelijkheid, die bij $14,90^{\circ}\text{K}$ ongeveer 12% bedraagt, bij verder dalende temperatuur nog sterker zal worden, zooals dit ook het geval was bij het CoCl_2 .

Een indruk van het gebrek aan reproduceerbaarheid geven de meetresultaten bij $20,5^\circ \text{K}$, tabel 12, door de onsystematische variatie van de susceptibiliteit als functie van het veld. Bij de metingen in de groote magneet ($H \geq 11000$ Gauss) moest steeds het veld na elke meting afgezet worden, om den nulstand te meten. De beide in fig. 12 gegeven krommen voor de temperatuur afhankelijkheid der susceptibiliteit bij lage en bij hoge veldsterkten

TABEL 12.

H (Gauss)	$T = 20,5^\circ \text{K}$	$T = 14,90^\circ \text{K}$
	χ_{mol} (cgs)	χ_{mol} (cgs)
200	0,146	0,1401
460	0,1462	0,1394
800	0,1460	0,1394
3700	0,1461	0,1434
5200	0,1459	0,1487
11000	0,1434	0,1580
15000	0,1498	0,1570
22200	0,1450	0,1545

Susceptibiliteiten van CoBr_2 .

zijn in één doorgaande meetserie gemeten, omdat anders de gegevens niet betrouwbaar zijn. Met de susceptibiliteit bij lage veldsterkten wordt bedoeld de helling van de in dit gebied praktisch rechte magnetisatiekromme. Zodoende beïnvloeden de beneden 17°K optredende remanenties deze waarden niet op een directe manier. Een indirecte invloed is waarschijnlijk wel aanwezig omdat zooals men in fig. 12 en de tabellen 10 en 11 ziet, juist in het temperatuurgebied waar de remanenties ontstaan, ook anomalieën in de curve voor χ_0 optreden. Hoewel de gevonden waarden van χ_0 niet van dag tot dag reproduceerbaar waren, werd toch steeds de zelfde vorm voor de χ_0 - T curve gevonden, met een minimum en een maximum; dit is dus een betrouwbaar resultaat. In de susceptibiliteits-curve bij 22200 Gauss is nog slechts een aanduiding van dit minimum en maximum te zien. Metingen bij 5000 Gauss vertoonden deze anomalieën nog zeer duidelijk.

In de figuur snijden de twee susceptibiliteits-krommen elkaar, zoodat er boven 20°K een negatieve veldafhankelijkheid zou

bestaan. Dit is echter niet zeker; de twee krommen zijn niet op den zelfden dag gemeten.

Op de zelfde manier als bij de metingen aan het CoCl_2 beschreven is, werd onderzocht of bij het magnetiseeren bij $14,5^\circ \text{K}$ in 5000 Gauss een verloop met den tijd optrad. Ook hier kon dit niet geconstateerd worden, zoodat we weer kunnen zeggen dat de instelling van de magnetisatie geschiedt binnen 0,5 sec en daarna niet, of in

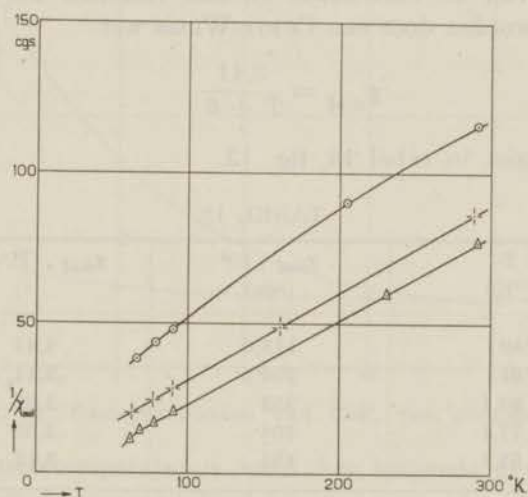


Fig. 13. De waarden van $1/\chi_{mol}$. voor CoCl_2 (Δ), CoBr_2 (\times) en CoF_2 (\odot) als functie van de temperatuur T .

elk geval minder dan 1% in $1\frac{1}{2}$ uur verloopt. Voor een verder onderzoek van de susceptibiliteiten van het CoBr_2 zou men het zout moeten sublimeren, en dit dan ook bij heliumtemperaturen moeten meten.

Uit fig. 12 en tabel 10 blijkt dat de remanenties iets kleiner doch van de zelfde grootte orde zijn als die van het CoCl_2 . De magnetische hardheid is veel minder dan die van het CoCl_2 . Voor de remanentie die door een magnetisatie in 5300 Gauss ontstaat bij $14,45^\circ \text{K}$ is de coercitiefkracht ongeveer 1200 Gauss.

Het verschijnsel van thermomagnetische remanentie is hier wel aanwezig, doch ook veel minder sterk dan bij het CoCl_2 . Na afkoelen tot $14,5^\circ \text{K}$ in een veld van 5100 Gauss werd een remanentie gevonden die ongeveer 1,5 keer grooter was dan de overeenkomstige isotherme remanentie. Dat deze eigenschappen wel in de zelfde

richting gaan als die van het CoCl_2 doch zooveel minder sterk uitgesproken zijn, hangt wellicht hiermee samen, dat de laagste meettemperatuur in het waterstofgebied nog betrekkelijk dicht bij het „Curie-punt” ligt, nl. bij het punt waar de veldafhankelijkheid van de susceptibiliteit definitief inzet, en de remanenties merkbaar worden.

De susceptibiliteit is bij stikstof- en hogere temperaturen niet afhankelijk van de veldsterkte en kan tusschen 289° en 63° K voorgesteld worden door een CURIE-WEISS wet

$$\chi_{mol} = \frac{3,41}{T + 6}$$

zooals men ziet in tabel 13, fig. 13.

TABEL 13.

T (°K)	$\chi_{mol} \cdot 10^4$ (cgs)	$\chi_{mol} \cdot (T + 6)$
289	115,6	3,41
161	204,5	3,41 ₅
90,1	353	3,39
77,1	408	3,39
63,1	495	3,42

Susceptibiliteiten van CoBr_2 .

De Curie-constante, 3,41, en dus ook het hieruit berekende atomaire magnetische moment is slechts weinig verschillend van die van het chloride (nl. 3,54). Evenals bij het chloride trekken we hieruit de conclusie dat ook bij het bromide de baanbeweging der electronen een duidelijk merkbare bijdrage tot het atomaire magnetische moment geeft. In tegenstelling tot het chloride is de θ voor het bromide negatief. Hieruit volgt dat deze θ , gevonden uit de CURIE-WEISS wet welke bij hogere temperaturen geldt, niet de beteekenis heeft van een kritische temperatuur (analoog aan de Curie-temperatuur), waar beneden de magnetische anomalieën bestaan. We komen hierop in hoofdstuk III nog nader terug. Metingen van andere auteurs over het CoBr_2 zijn ons niet bekend.

Evenals bij het CoCl_2 kan men zeggen dat de broom-ionen een dichtste bolpakking vormen (in dit geval een hexagonale) waar-tusschen op bepaalde plaatsen tusschen 6 broom-ionen de cobalt-ionen te vinden zijn.

c) CoF_2 .

Bereiding. Door toevoegen van een voldoende hoeveelheid NH_4F aan een oplossing van CoCl_2 werd het cobalt-ammoniumfluoride neergeslagen. Dit werd afgezogen en uitgewassen en daarna op ongeveer 350°C verhit om het NH_4F te verdrijven. Op deze manier werd een zeer fijn licht violet poeder CoF_2 verkregen.

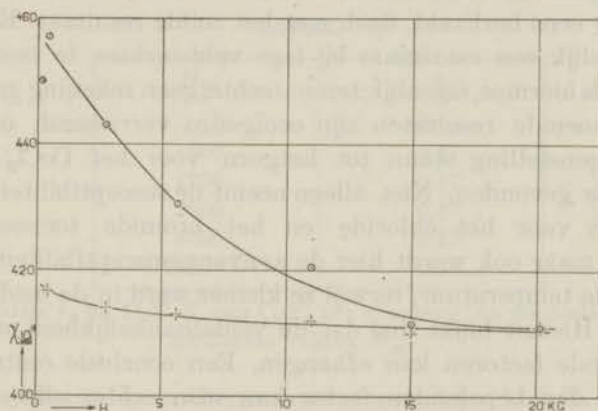


Fig. 14. Susceptibiliteiten van CoF_2 per grammol.

Bij waterstoftemperaturen werd het volgende gevonden: Bij $20,4^\circ\text{K}$ hangt de susceptibiliteit bijna niet van de veldsterkte af. Bij 20500 Gauss is ze $1\frac{1}{2}\%$ kleiner dan bij 200 Gauss, met een mono-

TABEL 14.

H (Gauss)	$\chi_{mol} \cdot 10^2$ (egs) $T = 20,4\text{ K}^\circ$	$\chi_{mol} \cdot 10^2$ (egs) $T = 14,5^\circ\text{ K}$
200	4,17	4,50
450	4,16 ₇	4,57
2770	4,14	4,43
5610	4,13	4,30 ⁵
11000	4,12	4,20 ₅
15000	4,10	4,11 ₅
20500	4,11	4,11

De veldafhankelijke susceptibiliteiten van CoF_2 .

toon verloop bij de tusschen gelegen veldsterkten (fig. 14, tabel 14). Doch het totale verschil van $1\frac{1}{2}\%$ is niet veel meer dan de geschatte meetnauwkeurigheid. Bij $14,5^\circ\text{K}$ echter treedt een duidelijke

veldafhankelijkheid op. Ook hier daalt de susceptibiliteit met toenemende veldsterkte en wel ongeveer 10% tusschen 450 en 20500 Gauss, een verschil dat zeker niet aan meetfouten te wijten kan zijn. Weer is deze daling monotoon als functie van het veld. Een uitzondering echter vormt de bij 200 Gauss gevonden waarde die kleiner is dan die bij 450 Gauss. Dit werd reeds tijdens het meten opgemerkt en daarom werden de metingen in beide velden direct nog eens herhaald, doch met het zelfde resultaat. Er schijnt dus werkelijk een maximum bij lage veldsterkten te bestaan. In de figuur is hiermee, eigenlijk ten onrechte, geen rekening gehouden.

De genoemde resultaten zijn eenigszins verrassend, omdat ze nl. in tegenstelling staan tot hetgeen voor het CoCl_2 en het CoBr_2 was gevonden. Niet alleen neemt de susceptibiliteit hier af, terwijl ze voor het chloride en het bromide toeneemt met het veld, maar ook wordt hier de aanvangssusceptibiliteit groter bij dalende temperatuur, terwijl ze kleiner werd in de beide andere gevallen. Hieruit blijkt dus dat de veldafhankelijkheid sterk van verschillende factoren kan afhangen. Een conclusie omtrent den aard van den bepalenden factor kan men echter alleen uit dit resultaat niet trekken, omdat de kristalstructuur van het CoF_2 een geheel andere is dan die van het chloride of van het bromide. Het is dus niet alleen mogelijk dat het verschil in afstand en ligging der metaal-ionen een beslissende rol speelt, maar ook dat de verschillende symmetrieën der elektrische velden, die juist voor het cobalt-ion zoo van belang zijn, hiervoor bepalend zijn.

Verder vermelden we nog dat de aanvangssusceptibiliteit monotoon verloopt als functie van de temperatuur en dus hierbij niet op zoo'n gecompliceerde wijze varieert als die van het cobalt bromide.

Bij waterstoftemperaturen treden ook remanenties op. De na isotherme magnetisaties gevonden remanenties waren zeer klein, meer dan 20 maal kleiner dan die van het CoCl_2 , en de meetnauwkeurigheid is daarom gering. Het is echter zeker dat deze remanenties niet het gevolg zijn van ferromagnetische verontreinigingen: Bij kamertemperatuur waren zij niet aan te toonen. Bij 77°K werd een kleine uitslag gevonden die een aanduiding van een remanentie zou kunnen zijn, doch de uitslag was te klein om het bestaan hiervan met zekerheid vast te kunnen stellen. Bij waterstof echter waren zeker remanenties aanwezig na magnetisatie tot in 5000 Gauss; zij waren bij $14,3^\circ \text{K}$ ongeveer twee keer zoo groot

als bij $20,4^{\circ}$ K. Deze remanenties bereiken, in tegenstelling tot hetgeen bij het CoCl_2 was gevonden, reeds na magnetisatie in betrekkelijk lage velden een constante waarde. Dit feit was vooral bij $14,3^{\circ}$ K duidelijk. (Zie tabel 15).

Het verschijnsel van thermomagnetische remanentie is bij het CoF_2 in sterke mate aanwezig: De thermomagnetische remanentie na een magnetisatie in 5200 Gauss is ongeveer 100 keer groter

TABEL 15.

H_m	σ_r
0	0
600	0,11
1700	0,17
2800	0,17
4200	0,17
5100	0,17

Remanenties σ_r bij $14,3^{\circ}$ K van CoF_2 per grammol na magnetisatie in verschillende velden H_m .

dan de maximale isotherme remanentie bij $14,3^{\circ}$ K. Ze is hier slechts een factor 3 kleiner dan die van het CoCl_2 .

Opvallend is verder dat de thermomagnetische remanentie, in tegenstelling tot de isotherme remanentie, slechts zwak temperatuur afhankelijk is in het waterstofgebied: Na afkoeling van kamertemperatuur tot $20,4^{\circ}$ K in een magnetisch veld van 5000 Gauss werd een remanentie van 9,85 cgs. eenh. gevonden, die bij verdere verlaging van de temperatuur tot $14,5^{\circ}$ K (in afwezigheid van een magneetveld) toenam tot 10,05 cgs. eenh.

De bij deze thermomagnetische remanentie behorende coërcitiefkracht is zeer groot. Een veld van 5300 Gauss in de tegengestelde richting gaf slechts een geringe vermindering van deze remanentie. Aangezien dit bij deze metingen de maximaal beschikbare veldsterkte was kunnen we geen schatting van de werkelijke coërcitiefkracht maken.

Tenslotte maken we nog melding van onze metingen bij hogere temperaturen. Hier was de susceptibiliteit niet afhankelijk van de veldsterkte. De meetresultaten (tabel 16, fig. 13) kunnen echter niet met voldoende nauwkeurigheid door een wet van CURIE-WEISS worden voorgesteld. De CURIE-constante berekend uit de gemiddelde helling van de $1/\chi-T$ kromme is ongeveer 2,9. Dit is duidelijk minder dan de voor het chloride en het bromide gevonden waarde.

In dit verband merken we nog op dat het zout een rose kleur heeft. Dit zou er op kunnen wijzen dat de elektrische velden voor het fluoride een ander niveau met de laagste energie geven dan voor het chloride¹⁾, hetgeen in verband met de verschillen in kristal structuur heel goed mogelijk is. Hierdoor kan dan ook een verschil in magnetonengetal ontstaan. Hoe dit ook zij, men moet ook hier weer zeggen dat bij het fluoride de baanbeweging der electronen

TABEL 16.

T (°K)	$\chi_{mol} \cdot 10^2$ (cgs)
291,3	0,863
205	1,108
90,3	2,084
79,0	2,295
66,5	2,613

Susceptibiliteiten van CoF_2 .

een duidelijk merkbare bijdrage tot het atomaire magnetisch moment geeft.

Voor zoover ons bekend, zijn de eenige metingen door andere onderzoekers aan dit zout verricht die van KLEMM²⁾. Ook hij vond tot bij de laagste door hem gebruikte temperatuur (90° K) een van het veld onafhankelijke susceptibiliteit, die op de zelfde wijze van de temperatuur afhing, als door ons is gevonden. De absolute waarden zijn echter verschillend van die van onze metingen. De oorzaken van deze verschillen zullen aan een nader onderzoek onderworpen worden.

d) NiCl_2 .

Onze metingen zijn verricht aan het zelfde poeder dat in 1925 door Dr. H. R. WOLTJER voor zijn onderzoek³⁾ was gebruikt. Het was bewaard gebleven in een dicht gesmolten glazen buisje.

De susceptibiliteits-metingen van WOLTJER hadden de volgende resultaten gegeven:

¹⁾ S. DATTA, Phil. Mag. 17, 585, 1934.

²⁾ W. KLEMM.

³⁾ Loc. cit.

Voor temperaturen tusschen $291,9^\circ$ en $137,6^\circ$ K kan de susceptibiliteit door een CURIE-WEISS wet $\chi (T - \theta) = C$ voorgesteld worden. Het met de CURIE-constante $C = 1,27$ corresponderende magnetonengetal is $\mu = 3,17$. Evenals bij de cobaltzouten ligt deze waarde in tusschen die voor het vrije Ni^{++} -ion (5,56) en de waarde die zou gelden, als het magnetisch moment alleen bestond uit het resulterende spinmoment der electronen zonder baanmoment (nl. 2,83), de zg. BOSE-STONER waarde. Hieruit blijkt dus, dat ook hier de baanbeweging in het genoemde temperatuurgebied nog een niet te verwaarloozen bijdrage tot het magnetisch moment levert. Dit resultaat voor het NiCl_2 was overigens ook reeds voor andere nikkelzouten gevonden, zooals voor het gehydrateerde sulfaat en het gehydrateerde nitraat¹⁾. In deze gevallen is men er in geslaagd een bevredigende interpretatie te geven van de experimentele waarden der susceptibiliteiten door rekening te houden met den invloed der elektrische kristalvelden op de baanbeweging der electronen. Het is waarschijnlijk dat deze invloed ook in het geval van het NiCl_2 belangrijk is, te meer omdat het hiervoor gevonden magnetonengetal ongeveer hetzelfde is als dat der bovengenoemde nikkelzouten. Een volledige quantitative theorie zal echter voor het NiCl_2 zeer gecompliceerd zijn.

De voor dit zout gevonden groote positieve waarde van $\theta = +67^\circ$ was indertijd een aanleiding om te onderzoeken of het misschien bij lagere temperatuur ferromagnetisch zou worden. WOLTJER's resultaten waren nu als volgt: Reeds in het stikstofgebied volgt de susceptibiliteit de boven genoemde CURIE-WEISS wet niet meer, ze is daar belangrijk kleiner dan men uit deze wet zou berekenen. Ze is hier nog onafhankelijk van het veld.

Bij waterstoftemperaturen hangt de susceptibiliteit echter wel af van het magneetveld. Ze neemt, evenals voor het CoCl_2 gevonden was, toe bij stijgende veldsterkte. De metingen zijn verricht in het veldsterkte gebied van 3300 tot 21600 Gauss. Bij de hoogste veldsterkte neemt de susceptibiliteit nog toe, zoodat men ook voor dit zout zelfs geen aanduiding vindt van een beginnende verzadiging.

Wij hadden wegens tijdgebrek geen gelegenheid het gedrag

¹⁾ R. B. JANES, Phys. Rev., 48, 78, 1935.

van deze stof met behulp van den koppelbalansje in het gebied van lage veldsterkten te onderzoeken.

De metingen van WOLTJER en KAMERLINGH ONNES toonen verder aan, dat de susceptibiliteit beneden het kookpunt van waterstof slechts zeer weinig van de temperatuur afhangt: Bij een veldsterkte van 17400 Gauss was er geen verschil te consta-

TABEL 17.

H_m	σ_r
0	0,01
400	0,05
700	0,055
1050	0,08
1500	0,095
2500	0,19
3100	0,26
4000	0,39
4600	0,51
5300	0,66
22000	1,30

Remanenties van NiCl_2 per grammol. na magnetisatie tot in verschillende velden H_m .

TABEL 18.

T	σ_r
20,4	4,27
14,2	3,75
15,0	3,78
16,0	3,87
17,0	3,83
18,1	3,94
19,1	4,18
20,4	4,27

Temperatuurvariatie van de thermomagnetische remanentie σ_r van NiCl_2 .

teeren tusschen de metingen bij 20,4° en bij 1,48° K (d.w.z. het verschil was minder dan 0,7%).

Bij veldsterkten van 5000 Gauss en lager schijnt de susceptibiliteit eenige procenten af te nemen bij dalende temperatuur.

De susceptibiliteit is dus, zoowel wat de afhankelijkheid van het veld als wat die van de temperatuur betreft geheel analoog aan die van het CoCl_2 . Om nader te onderzoeken hoever deze analogie zich uitstrekt, hebben we metingen aan de remanenties uitgevoerd. SCHUBNIKOW en SHALIJT deelen over de remanenties van het NiCl_2 slechts mede, dat na magnetisatie in 22000 Gauss de remanentie 1,3 egs. eenh. bedraagt bij 20,4° K en 1,7 egs. eenh. bij 14,1° K. Wij hebben deze remanenties op hun veldafhankelijkheid onderzocht.

Uit onze resultaten volgt, dat ook hier weer een duidelijke analogie bestaat tusschen het NiCl_2 en het CoCl_2 : Bij telkens grootere magnetiseerende velden gemeten blijft de remanentie eerst klein, tot ongeveer 2000 Gauss. Na hogere veldsterkten nemen de remanenties sterk toe (tabel 17). De maximale veld-

sterkte van de ons ter beschikking staande magneet was niet hoger dan 5300 Gauss, doch de waarde die SCHUBNIKOW en SHALYT vinden na een magnetisatie in 22000 Gauss toont aan, dat de remanenties nog toenemen ook na magnetisatie in sterke magneetvelden. Wij vestigen speciaal de aandacht op dit punt, omdat hieruit de analogie met het CoCl_2 nog eens duidelijk blijkt.

Bij eenige andere zouten namelijk bereiken de remanenties al na magnetisatie in betrekkelijk lage velden een constante waarde. Dit is bijvoorbeeld het geval bij CoF_2 (blz. 57), CuF_2 (blz. 82), CrCl_3 (blz. 76) en CuSO_4 (blz. 84).

De magnetische hardheid van het NiCl_2 is zeer groot. De na een magnetisatie in 5300 Gauss gevonden remanentie van 0,66 cgs.eenh. verdwijnt eerst weer na een magneetveld van 3500 Gauss in de tegengestelde richting, de „coërcitiefkracht” (vgl. blz. 44).

De remanenties die in het bovenstaande bedoeld werden kunnen we isotherme remanenties noemen, ter onderscheiding van de thermomagnetische remanenties. Hieronder verstaan we weer de remanenties die men vindt wanneer het magnetiserende veld reeds tijdens de afkoeling vanaf de kamertemperatuur heeft aangestaan. Deze thermomagnetische remanenties zijn voor het NiCl_2 veel grooter dan de isotherme remanenties: Deze laatste bedraagt na een isotherme magnetisatie in een veld van 5300 Gauss bij $20,4^\circ \text{K}$ 0,66 cgs. eenh. De overeenkomstige thermomagnetische remanentie bedraagt 4,27 cgs. eenh. Dit is zelfs nog grooter dan de isotherme remanentie na het maximale veld van 22000 Gauss dat door SCHUBNIKOW en SHALYT werd gebruikt. Ook deze resultaten zijn volkomen analoog aan hetgeen bij het CoCl_2 was gevonden. Verder waren ook hier de bij de thermomagnetische remanenties behorende coërcitiefkrachten te groot om gemeten te kunnen worden: Van bovengenoemde remanentie was na een magneetveld van 3500 Gauss in de tegengestelde richting nog 1,6 cgs. eenh. over, na 5300 Gauss nog 1,3 cgs. eenh. in de oorspronkelijke richting. We kunnen dus geen schatting maken van het veld dat noodig zou zijn om deze remanentie geheel te doen verdwijnen; maar dit veld, de coërcitiefkracht, is in elk geval aanzienlijk hoger dan 5300 Gauss.

Eenigszins tot onze verwondering vonden we, dat deze thermomagnetische remanentie afnam als men, in afwezigheid van een uitwendig magneetveld, de temperatuur verlaagde van $20,4^\circ$ tot

14,3° K. Dit afnemen is geen tijdeffect, het is reversibel, want wanneer daarna de temperatuur weer op 20,4° K gebracht wordt, komt de remanentie op haar oorspronkelijke waarde terug (tabel 18). Dit ongewone feit doet vermoeden dat een volledige quantitative interpretatie van deze anomalieën een zeer gecompliceerd theoretisch probleem is.

Bij stikstoftemperaturen bleken geen remanenties op te treden. Tot 63° K toe gaf het meetapparaat voor de remanenties geen uitslag, terwijl de gevoeligheid hierbij dusdanig was, dat de kleinste te constateeren uitslag correspondeerde met een remanentie van 0,2 cgs. eenh. per grammol. NiCl_2 . Tevens vermelden we nog, dat bij deze temperaturen de susceptibiliteit nog normaal is, d.w.z. onafhankelijk van het magneetveld, hoewel de bovengenoemde CURIE-WEISS wet hier niet meer gevolgd wordt.

Bij de metingen van SCHUBNIKOW en TRAPEZNIKOWA¹⁾ werd het volgende voor de soortelijke warmte gevonden:

De curve die van 14° tot 130° K gemeten is, vertoont drie maxima: het eerste, een klein scherp maximum bevindt zich bij 49,55° K; het tweede, ook klein en scherp bij 57° K; het derde maximum is weinig uitgesproken en wordt bij 60° K gevonden. De drie maxima zijn niet zeer hoog en de normale soortelijke warmte overweegt sterk, ook al omdat deze anomalieën bij betrekkelijk hoge temperaturen optreden. De ligging van het tweede en het derde maximum is niet precies gedefinieerd, zij hangt van de voorgeschiedenis af: zoodra de temperatuur eenmaal beneden 57° K gekomen is, treedt een warmte-hysterese op. Een dergelijke warmte-hysterese was reeds door NÉEL²⁾ gevonden voor zuiver nikkel in de nabijheid van het CURIE-punt. Een algemeene discussie van de mogelijkheden voor het geval van twee fasen vindt men in de dissertatie van BIJL³⁾.

e) NiF_2 .

Bereiding. Nikkelcarbonaat wordt opgelost in fluorwaterstofzuur. Na toevoeging van alcohol slaat $\text{NiF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ neer. Na afzuigen en uitwasschen wordt dit zout samen met een overmaat NH_4F in een koolzuur atmosfeer gesmolten. Verhit men het aldus verkregen dubbelzout op 260° C. dan ontwijkt het NH_4F en NiF_2

¹⁾ O. TRAPEZNIKOWA, L. SCHUBNIKOW und G. MILJUTIN, Phys. 3 Sow. Union, 9, 231, 1936.

²⁾ L. NÉEL, J. Phys. Radium 6, 27, 1935.

³⁾ A. BIJL, Dissertatie Leiden, 1938.

blijft over als een fijn wit poeder. Dank zij deze bereidingswijze wordt de vorming van basische fluoriden vermeden. Het bleek echter dat in het praeparaat dat voor de metingen gebruikt was nog eenig NH_4F aanwezig was. We hebben hiervoor een correctie aangebracht, aannemende dat de susceptibiliteit van het mengsel de som is van de susceptibiliteiten van de beide fluoriden.

TABEL 19.

T	$\chi_{mol} \cdot 10^3$
290	3,42
90,5	7,11
77,9	7,51
61,3	8,59
20,4	13,1
14,6	13,3

Susceptibiliteiten van NiF_2 per grammol.

In tabel 19, fig. 15 vindt men de resultaten der susceptibiliteitsmetingen temperature van 290°K tot die van vloeibare waterstof. Het aantal meetpunten is echter te klein om te

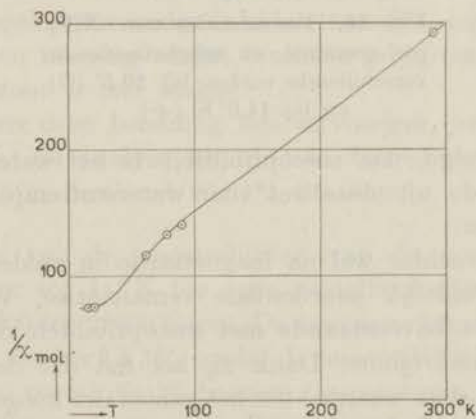


Fig. 15. De waarden van $1/\chi_{mol}$ van NiF_2 als functie van de temperatuur.

kunnen zeggen of voor dit zout de susceptibiliteit boven 61°K weer met voldoende nauwkeurigheid door een wet van CURIE-WEISS kan worden voorgesteld. Brengt men echter in het $1/\chi - T$ diagram een rechte lijn door deze meetpunten dan correspondeert met de helling van deze lijn een Curie-constante van ongeveer 1,33 of wel een mag-

netonengetal van 3,27 BOHRsche magnetonen. Dit is niet veel verschillend van het magnetonengetal dat voor de meeste andere nikkelzouten wordt gevonden. De nauwkeurigheid van de door ons gevonden waarde is echter gering, niet beter dan 2%. In de CURIE-WEISS wet treedt een groote negatieve θ op, nl. -99° . Bij waterstoftemperaturen werd geen veldafhankelijkheid gevonden. De metingen, die uitsluitend met behulp van de koppelbalans werden uitgevoerd, beslaan het veldsterkte gebied van 300 tot 5000 Gauss, en hebben slechts een nauwkeurigheid van 3%. Binnen deze nauwkeurigheid was de susceptibiliteit niet van de veldsterkte afhankelijk.

De CURIE-WEISS wet met bovengenoemde constanten, afgeleid uit de metingen bij stikstoftemperaturen en hoger, wordt

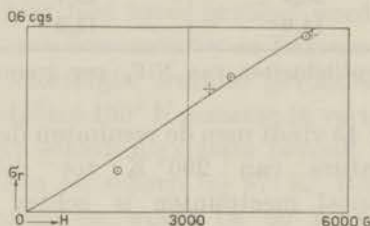


Fig. 16. Remanenties van NiF_2 per grammol. na magnetisatie in verschillende velden bij $20,5^\circ$ (○) en bij $14,6^\circ \text{K}$ (⊘).

hier niet gevolgd. De susceptibiliteit in het waterstofgebied is grooter dan de uit deze wet voor waterstoftemperaturen berekende waarden.

We vonden echter wel na magnetisatie in velden van enkele kilo Gauss duidelijk aantoonbare remanenties. We bedoelden dan ook in het bovenstaande met susceptibiliteit de helling van de magnetisatiekromme. Dank zij het feit dat de remanenties klein zijn, valt deze waarde voor het gebied der hoge veldsterkten samen met de waarde σ/H .

De remanenties nemen in het geheele genoemde veldsterktegebied toe met de veldsterkte en wel ongeveer lineair (zie fig. 16). Zoowel de remanenties als de susceptibiliteiten hangen in het waterstofgebied bijna niet van de temperatuur af.

De coërcitiefkrachten zijn ook voor dit zout tamelijk hoog: Voor de grootste remanentie van fig. 16 bedraagt ze ongeveer 2800 Gauss bij $20,5^\circ$ en 3050 Gauss bij $14,6^\circ \text{K}$.

f) $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$.

Bereiding. Uitgaande van H_2TiO_3 hebben wij eerst een titanyl-sulfaat oplossing gemaakt, door een zwavelzure oplossing van

TABEL 20.

T (°K)	$\chi_{mol} \cdot 10^3$ (cgs)	$\frac{250}{T} + 0,24$
290	1,10	1,10
224	1,39	1,35 _s
90,3	2,86	3,01
78,0	3,36	3,44 _s
20,3	12,60	12,55
18,0	14,20	14,13
14,4 ₇	17,57	17,62

Susceptibiliteiten van $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ per gram-ion.

H_2TiO_3 op 150°C . te verwarmen. Electrolytische reductie van het titanylsulfaat in bepaalde concentratie met zwavelzuur als anodevloeistof geeft een violet neerslag van het gehydrateerde zwavelzure titaniumsulfaat $3\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 25$ of $26\text{H}_2\text{O}$. Dit wordt weer opgelost en onder inleiden van CO_2 ingedampt. Er zet zich dan een neerslag af dat tenslotte grijsgroen wordt: het $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$. Dit zout is zeer stabiel.

We vermelden deze bereiding iets uitvoeriger, omdat ze niet zeer bekend is. De analyse leverde een bevredigend resultaat: Gevonden 25,13%, berekend 25,00% titanium.

De metingen van de susceptibiliteit van dit zout gaven als resultaat, dat er tot 14°K toe geen veldafhankelijkheid bestaat in velden van 400 tot 22000 Gauss. De meetnauwkeurigheid hierbij is echter klein, slechts 2 à 3%, omdat de susceptibiliteit zoo klein is.

De metingen, vooral die bij hogere temperaturen, geven echter duidelijke afwijkingen van een rechte lijn in het $1/\chi - T$ diagram, zoodat we hier geen CURIE-WEISS wet vinden. De resultaten kunnen beter door de formule $\chi = C/T + \alpha$ worden voorgesteld. De metingen van $14,47^\circ$ tot 290°K voldoen aan deze vorm beter dan aan een wet van de vorm $\chi(T - \theta) = C$ (tabel 20, fig. 17).

We vinden op deze wijze $C = 0,250$.

Het driewaardig titanium-ion heeft slechts één niet gecompenseerd electron dat verantwoordelijk is voor het paramagnetisch

moment. Wanneer de baanbeweging hiervan niet door de elektrische velden afkomstig van de naburige ionen zou zijn gestoord, zou het magnetische moment dus dat van het vrije titanium-ion zijn, waarvoor men een waarde $C = 0,583$ moet verwachten. Het is echter waarschijnlijk, dat de invloed der elektrische velden niet te verwaarlozen is. Mogelijk wordt hierdoor het magnetische moment en daarmee de Curie-constante verkleind tot de waarde $C = 0,250$. Wanneer echter tengevolge van de elektrische velden de baanbeweging heelemaal geen bijdrage meer tot het atomaire magnetische moment zou leveren, zou men voor de constante C de waarde $0,372$ moeten verwachten, behorende bij een moment van één elektronen-spin per atoom.

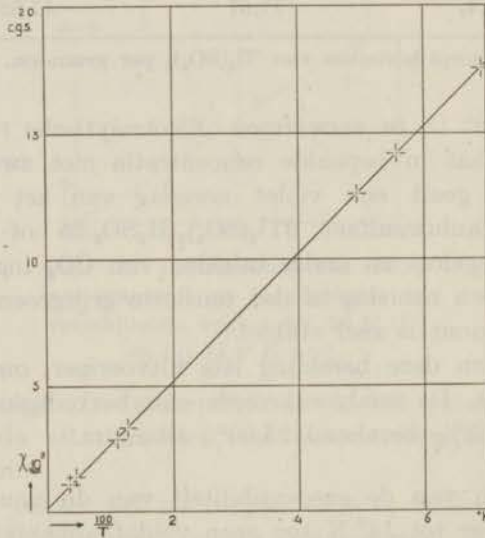


Fig. 17. Waarden van χ voor $Ti_2(SO_4)_3$ per gram-ion als functie van het reciproke der temperatuur.

De gevonden temperatuurafhankelijkheid ($\chi = C/T + \alpha$) zou juist die zijn, die men in een bepaald temperatuurgebied theoretisch moet verwachten voor het geval dat de titanium-ionen slechts in één toestand voorkomen, den grondtoestand, terwijl nog andere toestanden, die met dezen grondtoestand een groot energieverschil hebben, aanwezig zouden zijn, en bovendien de onderlinge wisselwerkingen tusschen de titanium-ionen niet groot zijn. Uit de experimenteele waarde van C blijkt echter, dat dan in elk geval

de baanbeweging nog op den grondtoestand van invloed is.

Metingen van de susceptibiliteit van andere titaniumzouten ontbreken tot nu toe nog en zijn zeer gewenscht. De in het Leidsche Laboratorium aan den gang zijnde metingen aan het titanium-

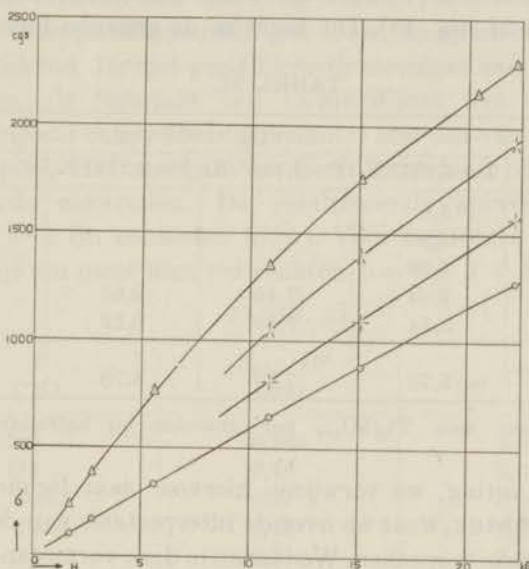


Fig. 18. Magnetisaties van $Ti_2(SO_4)_3$ per gram-ion bij heliumtemperaturen.

aluin hebben wegens de geringe chemische stabiliteit¹⁾ van dit zout nog geen definitieve resultaten opgeleverd. Het schijnt echter, dat men voor het aluin niet een eenvoudige temperatuurafhankelijkheid vindt, zooals men die voor een stof met één electronenspin zou verwachten; deze laatste veronderstelling is dan ook waarschijnlijk niet juist²⁾.

We hebben nog de magnetisatiekrommen van deze stof bij helium temperaturen gemeten. Bij $4,193^\circ K$ werd hierbij voor veldsterkten beneden 10000 Gauss nog een waarde gevonden die met de bovengenoemde formule $\chi = C/T + \alpha$ in overeenstemming is.

Bij lagere temperaturen echter is de susceptibiliteit belangrijk kleiner dan volgens deze formule. Bij $4,193^\circ K$ wordt reeds verzadi-

¹⁾ Het anhydri sche sulfaat daarentegen is wel stabiel en niet sterk hygroscopisch.

²⁾ R. DE L. KRONIG, Physica, 6, 33, 1939.

ging merkbaar, want bij 22000 Gauss is de susceptibiliteit 4% lager dan bij de lage veldsterkten. Bij 1,526° K is de magnetisatie curve sterk gekromd, de susceptibiliteit neemt bij stijgende veldsterkte sterk af. Zooals echter uit de resultaten blijkt is de magnetisatie in het gebied der hoge veldsterkten weer een lineaire functie van H (tabel 21, fig. 18). Dit komt in de gegeven figuur niet zoo

TABEL 21.

H	$\chi_{mol} \cdot 10^2$ (cgs)			
	$T=4,193^\circ \text{ K}$	$T=3,186^\circ \text{ K}$	$T=2,277^\circ \text{ K}$	$T=1,526^\circ \text{ K}$
1700	5,8			13,9
2750	5,97			13,98
5610	5,96			13,58
10900	5,94	7,40	9,65	12,39
15100	5,84	7,35	9,29	11,39
20400				10,58
22200	5,75	7,10	8,70	10,34

Susceptibiliteiten van $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ per gramion bij heliumtemperaturen.

duidelijk tot uiting, we verwijzen hiervoor naar figuur 30 in het volgende hoofdstuk, waar we over de interpretatie van deze lineariteit zullen komen te spreken. We vinden in deze vorm van de magnetisatiekromme, die we nog bij meerdere anhydriische zouten zullen tegen komen, voldoende aanleiding om ook dit geval tot de anomalieën te rekenen.

De relatieve nauwkeurigheid van de heliummetingen is ongeveer 1% (voor de laagste veldsterkte ongeveer 2%). We hadden geen gelegenheid meer om de krommen bij 3,186° en 2,277° K uitvoeriger te meten.

Bij waterstofftemperaturen werden geen remanenties gevonden. Gegevens over de remanenties bij heliumtemperaturen, of over de susceptibiliteit bij zeer lage veldsterkten ontbreken ook, omdat van de door ons gebruikte toestellen alleen de gewone balans vervoerbaar en daarom direct voor heliummetingen geschikt was.

g) $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Bereiding. Deze stof werd bereid door oxydatie van manganocetaat met behulp van KMnO_4 . Nadat in een vacuum excicator het azijnzuur is afgegeven verkrijgt men dan het manganizout als een donkerbruin poeder.

We hadden dit zout tot onze beschikking omdat het als tusschen product verkregen werd bij de bereiding van mangani-aluin. Dit aluin was indertijd gebruikt bij het onderzoek over adiabatische demagnetisatie van een serie verschillende aluinen.

Toen deze proeven aan den gang waren (1934) waren er verder nog geen susceptibiliteitsmetingen aan mangani-zouten in de literatuur bekend. De niet-gepubliceerde metingen aan het mangani-aluin gaven als resultaat een CURIE-WEISS wet, waaruit een magnetonengetal volgt, dat overeenkomt met dat van de resultante van vier spins. Het mangani-ion heeft inderdaad ook vier ongecompenseerde electronen. De resulteerende spinvector is dus $S = 4 \times \frac{1}{2} = 2$ (in eenheden $h/2\pi$). Voor het totale baanmoment van het vrije ion moet men verwachten $L = 2 + 1 + 0 + (-1) = 2$.

TABEL 22.

T (°K)	$\chi_{mol} \cdot 10^2$ (egs)	$\chi_{mol} \cdot (T + 28)$
293	0,946	3,04
111	2,18	3,03
20,38	6,21	3,00
17,95	6,48	2,99
16,02	6,81	3,00
14,25	7,19	3,04

Susceptibiliteiten van mangani-acetaat per gram-ion.

Volgens de regels van HUND zou men voor het totale resulteerende moment in den laagsten toestand $J = 2 - 2 = 0$ krijgen. Het vrije mangani-ion is dus in dit opzicht te vergelijken met het driewaardige europeum-ion in de groep der zeldzame aarden. Het leek ons daarom van voldoende belang om ook nog even voor het mangani-acetaat na te gaan hoe groot het magnetonengetal werd. In tabel 22 geven we de gemeten waarden der susceptibiliteiten tusschen 293° en 14,25° K. De metingen werden uitsluitend met behulp van een gewone balans in de groote magneet gedaan in het veldsterkte gebied van 1966 tot 17400 Gauss. Uit de tabel blijkt, dat de metingen in dit temperatuurgebied met voldoende nauwkeurigheid kunnen worden voorgesteld door een CURIE-WEISS wet:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

met $\theta = -28^\circ$ en $C = 3,02$. Uit deze waarde van C volgt een

magnetonengetal van 4,93, een waarde die zeer dicht bij de theoretische waarde 4,90 voor vier spins alleen ligt (nl. $g \sqrt{S(S+1)}$ met $S = 2$ en $g = 2$). We zien dus dat, evenals voor het aluin, ook voor het acetaat het atomaire moment zoo is alsof de baanbeweging er geen bijdrage toe levert. De banen der electronen zouden dus door de elektrische velden zoo worden beïnvloed, dat het baanmoment in den laagsten toestand nul is. We moeten echter opmerken, dat het in dit geval toch mogelijk is dat de baanontaarding niet geheel is opgeheven en het laagste baanniveau nog tweevoudig ontaard is (vgl. SIEGERT¹⁾), zonder dat dit met een baanmoment samen gaat.

In overeenstemming met het door ons voor het acetaat gevonden magnetonengetal zijn de susceptibiliteitsmetingen van BIRCKEL²⁾ aan de manganizouten $MnPO_4$ en $MnNH_4P_2O_7$, en die van JACKSON³⁾ aan mangani-acetyl aceton. Deze auteurs vonden respectievelijk

TABEL 23.

H (Gauss)	$T = 4,22^\circ K$	$T = 2,21^\circ K$
	μ_{mol} (cgs)	μ_{mol} (cgs)
1966	1386	1410
3630	1686	1732
5510	1847	1875
8110	2016	2057
10280	2173	2205
13000	2294	2342
14660	2374	2432
16000	2431	2489
17400	2490	2558

Magnetisaties van mangani-acetaat per gram-ion.

de magnetonengetallen 4,90 en 4,86 voor $93^\circ < T < 293^\circ$ en 4,98 voor $16,9^\circ < T < 292^\circ$, waarden, die maar heel weinig verschillen van die voor het aluin en het acetaat. Dat men hier, in tegenstelling met het europeum, van een magnetonengetal kan spreken, komt dus doordat bij het mangani-ion het baanmoment verstoord is, zoodat het niet, zooals bij het europeum, het resulterende spinmoment juist kan opheffen.

¹⁾ A. SIEGERT, Physica 3, 85, 1936.

²⁾ A. BIRCKEL, J. Phys. Radium (7), 6, 124, 1935.

³⁾ L. C. JACKSON, Proc. Phys. Soc., 47, 1029, 1935.

De susceptibiliteit van het acetaat volgt bovengenoemde CURIE-WEISS wet tot bij de laagste waterstoftemperatuur $14,25^{\circ}\text{K}$. Van verzadiging is hier zelfs bij de hoogste veldsterkte 17400 Gauss nog niets te merken.

Wegens het geringe aantal experimenteele gegevens betreffende manganizouten en de betrekkelijk moeilijke chemische bereiding

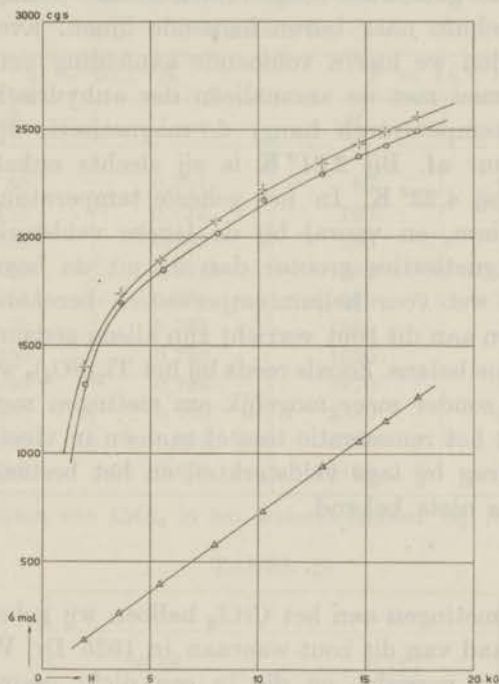


Fig. 19. Magnetisatiekrommen van mangan-acetaat per gram-ion bij heliumtemperaturen: \odot bij $4,22^{\circ}$, \div bij $2,21^{\circ}\text{K}$ en \triangle bij de laagste waterstoftemperatuur $14,25^{\circ}\text{K}$.

ervan hebben we van het acetaat ook nog verzadigingscurven bij heliumtemperaturen gemeten. In fig. 19, tabel 23 ziet men dat, terwijl bij $14,25^{\circ}\text{K}$ de magnetisatie nog evenredig met de veldsterkte is, in het heliumgebied verzadigingsverschijnselen optreden. Reeds bij het kookpunt van helium is de magnetisatiecurve sterk gekromd. Het feit, dat de metingen tot bij $14,25^{\circ}\text{K}$ nog een magnetisatie gaven die evenredig met de veldsterkte is, bewijst dat de bij heliumtemperaturen gevonden kromming der magnetisatiecurven, die onder de zelfde omstandigheden en met dezelfde

apparatuur gemeten zijn, niet het gevolg kan zijn van fouten in de calibratie van $H(\partial H/\partial x)$. De nauwkeurigheid der heliummetingen is ongeveer 1% behalve die bij de laagste veldsterkte waar zij ongeveer 2% is, wegens de lage waarde van de magnetisatie.

In de figuur ziet men het eigenaardige resultaat, dat de grootste kromming optreedt bij betrekkelijk lage velden, terwijl de magnetisatie curven in het gebied der hooge velden slechts weinig verschillen van rechte, schuin naar boven loopende lijnen. Evenals bij het $Ti_2(SO_4)_3$ vinden we hierin voldoende aanleiding om dit zout te bespreken samen met de anomalieën der anhydrische zouten.

Bij heliumtemperaturen hangt de magnetisatie bijna niet van de temperatuur af. Bij $2,21^\circ K$ is zij slechts enkele procenten groter dan bij $4,22^\circ K$. In het geheele temperatuurgebied van vloeibaar helium, en vooral bij de lagere veldsterkten zijn de gevonden magnetisaties groter dan de uit de boven vermelde CURIE-WEISS wet voor heliumtemperaturen berekende waarden.

De metingen aan dit zout verricht zijn alleen gedaan met behulp van een gewone balans. Zooals reeds bij het $Ti_2(SO_4)_3$ werd vermeld, was het niet zonder meer mogelijk om metingen met de koppelbalans of met het remanentie toestel te doen in vloeibaar helium. Over het gedrag bij lage veldsterkten en het bestaan van remanenties is dus niets bekend.

h) $CrCl_3$.

Voor onze metingen aan het $CrCl_3$ hebben wij gebruik gemaakt van de voorraad van dit zout waaraan in 1925 Dr. WOLTJER zijn metingen heeft verricht, en die in een dicht gesmolten glazen buisje was bewaard gebleven.

Deze stof bestaat uit dunne blaadjes, die bij opvallend licht violet gekleurd zijn. Waarschijnlijk hangt deze blaadjesvorming samen met het feit, dat het kristalrooster een plaatrooster is, waarin men bepaalde evenwijdige vlakken heeft waarin de chroomionen te vinden zijn. Het is dus niet onmogelijk dat deze stof magnetisch anisotroop is met betrekking tot deze vlakken, zoodat het in dit geval dus noodig was speciale zorg te besteden aan het vullen van het bolletje met stof, opdat het niet kon voorkomen dat de kristalrichtingen niet gelijkmatig verdeeld zouden zijn. Hiertoe werd de stof in het bolletje aangestampt met een dun glazen staafje waaronder de stof naar alle kanten uitwijken kon, en werd het

bolletje onder het vullen steeds gedraaid. Daar het mogelijk was de stof in koppelbalans om zijn verticale as te wentelen, konden we de homogene verdeling om deze as gemakkelijk tijdens de meting controleren. Een afwijking van de homogeniteit werd niet gevonden.

Onze susceptibiliteitsmetingen hadden voornamelijk ten doel die van WOLTJER en KAMERLINGH ONNES in het waterstofgebied

TABEL 24.

$T = 20,3^\circ \text{ K}$		$T = 14,8^\circ \text{ K}$	
H	χ_{mol}	H	χ_{mol}
50	0,731	50	2,30
125	0,732	100	2,30
205	0,733	205	2,22
462	0,7315	462	2,087
625	0,731	800	2,031
850	0,733	1260	1,917
1250	0,729	1800	1,688
2050	0,728	2870	1,414
3400	0,709	3380	1,306
4500	0,695	4500	1,170
5300	0,675	5100	1,109

Susceptibiliteiten van CrCl_3 in het waterstofgebied bij lage veldsterkten.

TABEL 25

T	χ_0
20,54	0,727
17,95	1,160
17,65	1,297
17,28	1,470
17,02	1,670
16,75	1,820
16,45	2,040
15,50	2,320
14,62	2,340

De aanvangssusceptibiliteit χ_0 in het waterstofgebied.

aan te vullen met het onderzoek in het gebied der lage veldsterkten. Genoemde onderzoekers hadden gevonden, dat reeds bij het kookpunt van waterstof de susceptibiliteit vrij sterk veldafhankelijk was: Bij 6600 Gauss was de susceptibiliteit bijna $1\frac{1}{2}$ maal zoo groot als bij 22200 Gauss. Uit onze metingen (tabel 2+) bij $20,3^\circ \text{ K}$

blijkt, dat de susceptibiliteit bij lagere veldsterkten nog iets groter wordt, doch beneden 1000 Gauss niet meer veel varieert. Onze $\chi-H$ -curve sluit vrij goed aan bij die van WOLTJER.

Bij verder dalende temperaturen neemt de susceptibiliteit voor alle veldsterkten toe. Deze toename is zeer sterk voor het gebied der lage veldsterkten: Terwijl volgens de metingen van WOLTJER de susceptibiliteit in een veld van 20 kilo Gauss slechts een factor 1,35 groter wordt wanneer de temperatuur van $20,3^\circ$ op $14,6^\circ$ K wordt gebracht, wordt de aanvangssusceptibiliteit bij dezelfde verandering van temperatuur ruim 3,2 keer zoo groot. Men ziet dit in tabel 25 en fig. 20¹⁾. De toename van de aanvangssusceptibili-

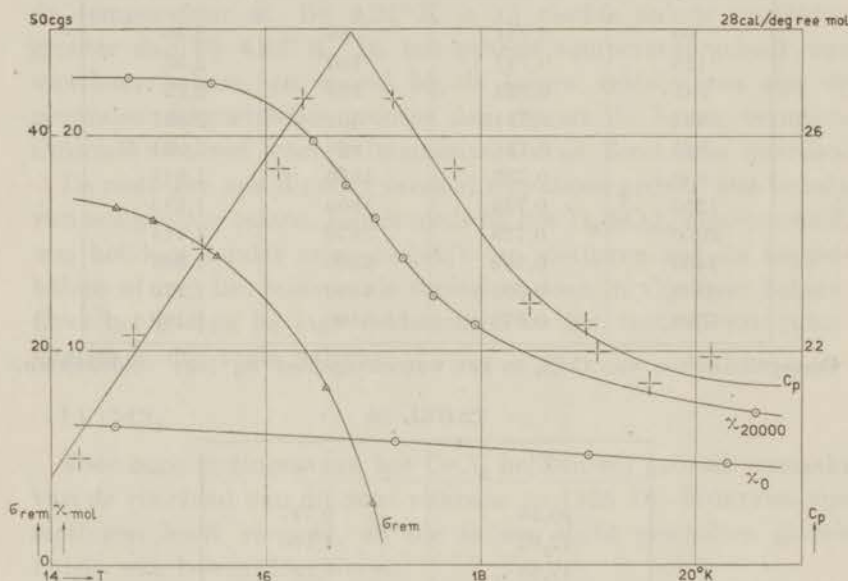


Fig. 20. De aanvangssusceptibiliteit χ_0 en de susceptibiliteit bij 20000 Gauss χ_{20000} , de remanenties σ_{rem} (Δ), en de soortelijke warmte c_p (\pm) in het waterstofgebied ¹⁾.

teit vindt plaats in een tamelijk klein temperatuurgebied, nl. $16^\circ < T < 18,5^\circ$ terwijl ze naar het schijnt beneden 14° K constant wordt. Bij de laagste temperatuur is echter de meting der aanvangssusceptibiliteit minder nauwkeurig, omdat hier reeds bij 50 Gauss de susceptibiliteit merkbaar van het veld afhangt, en er bovendien remanenties optreden. De extrapolatie tot veld nul kan daarom hier nog een fout van 1 à 2% met zich mee brengen.

¹⁾ In de figuur behooren de indices bij χ_{20000} en χ_0 te worden omgewisseld.

De susceptibiliteit en de magnetisaties bereiken bij $14,6^\circ \text{K}$ waarden, die voor een paramagnetische stof meestal slechts bij heliumtemperaturen bereikt worden. De magnetisatiekromme vertoont hier ook duidelijke verzadigingskenmerken. We zien echter weer, dat de magnetisatiekromme, evenals bij de twee hieraan direct voorafgaande stoffen $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ en $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in het gebied der hooge veldsterkten niet horizontaal wordt, maar schuin naar boven blijft loopen, met een zeer geringe kromming. De magnetisaties bereiken hier bijna een ferromagnetische grootte orde (de opgegeven waarden hebben echter steeds betrekking op een grammolecuul, 158,4 gram). De aansluiting tusschen WOLTJER's metingen en de onze, die bij het kookpunt van waterstof bevredigend was, is hier slecht¹⁾. Het karakter van de magnetisatiekromme wordt hierdoor echter niet onzeker, en wijkt dusdanig af van een gewone paramagnetische verzadigingskromme dat we ook hier weer van een anomalie spreken. De magnetisatie wijkt al bij zeer lage veldsterkten van de evenredigheid met H af, terwijl $\mu H \ll kT$ is. Bij 300 Gauss bijv. is de afwijking van de evenredigheid $8\frac{1}{2}\%$, terwijl $\mu H/kT$ ongeveer $2,5 \cdot 10^{-3}$ is.

Metingen bij heliumtemperaturen hebben we niet kunnen doen. Die van WOLTJER en KAMERLINGH ONNES geven hier weer magnetisatiekrommen van dezelfde vorm als bij $14,6^\circ \text{K}$. Ook hier wordt de magnetisatiekromme voor de hooge veldsterkten een bijna rechte lijn. De helling ervan is grooter dan die bij $14,6^\circ \text{K}$. De metingen van WOLTJER en KAMERLINGH ONNES zijn gedaan bij veldsterkten van 2500 tot 17900 Gauss. Voor dit geheele veldsterktegebied zijn de magnetisaties bij heliumtemperaturen grooter dan die bij waterstoftemperaturen, doch zij zijn hier niet meer sterk temperatuurafhankelijk.

In fig. 20 hebben we ook de interessante resultaten van SCHUBNIKOW en TRAPEZNIKOWA weergegeven over de soortelijke warmte in het waterstofgebied. Een scherp maximum werd gevonden bij $16,8^\circ \text{K}$, een tweede, doch minder sterk geprononceerd maximum ligt bij $24,5^\circ \text{K}$, dit is niet meer in de figuur zichtbaar; een derde, nog vlakker maximum werd gevonden bij ongeveer 33°K . In de figuur ziet men dat het eerstgenoemde maximum in het zelfde

¹⁾ Waarschijnlijk zijn de metingen van WOLTJER hier niet zeer betrouwbaar omdat de χ hier zeer sterk van het veld afhangt waardoor al gauw groote fouten kunnen ontstaan bij metingen volgens de $H (\partial H / \partial x)$ methode.

temperatuurgebied valt, waarin ook de aanvangssusceptibiliteit zoo sterk toeneemt. Waarschijnlijk zijn dus beide anomalieën het gevolg van de zelfde oorzaak. Een verder argument voor deze bewering geven de remanentie-metingen.

Reeds SCHUBNIKOW en SHALYT hadden gevonden, dat er bij 14,0° K remanenties optraden. Deze verdwijnen wanneer de temperatuur hooger dan 16° K wordt, d.w.z. bij dezelfde temperatuur waarbij het eerste maximum der soortelijke warmte gevonden was. Dit resultaat wordt door onze metingen bevestigd (tabel 26). Ook deze zijn in de figuur weergegeven.

TABEL 26.

T	a_r
14,6	33,3
14,9 ₅	32,1
15,6 ₅	28,8
16,5 ₃	16,6
17,0	5,71

Remanenties van CrCl_3 per grammol in het waterstofgebied.

TABEL 27.

H_m	a_r
0	- 15,2
160	+ 0,7
280	+ 12,0
460	+ 25,0
640	+ 32,6
815	+ 32,6
980	+ 38,6
1220	+ 37,6

Remanenties van CrCl_3 per grammol. bij 14,3° K. (zie fig. 21).

Behalve de susceptibiliteiten bij lage en bij hooge velden en de soortelijke warmte is in fig. 20 ook de temperatuurafhankelijkheid van de remanentie geteekend. We bedoelen hiermede het volgende: De bij 14,6° K na een isotherme magnetisatie tot in 5000 G verkregen remanentie werd gemeten, en daarna bij stijgende temperatuur zonder uitwendig magneetveld als functie van de temperatuur gemeten. De gevonden thermische variatie is gedeeltelijk reversibel: Wanneer we bijv. bij 16° K gekomen zijn en we verlagen dan de

temperatuur weer, neemt de remanentie uit zich zelf toe en komt bij $14,6^\circ \text{K}$ weer ongeveer op de oorspronkelijke waarde terug. Boven 16°K is de afname van de remanentie niet meer reversibel.

In overeenstemming met SCHUBNIKOW en SHALYT vinden wij, dat boven 17°K de remanenties nul zijn. Wij hebben dus hier weer een stof waarvoor net als bij het CoBr_2 de voor de remanenties kritische temperatuur in het waterstofgebied ligt. We vinden echter voor het CrCl_3 niet zoo'n gecompliceerde kromme voor de aanvangssusceptibiliteit als bij het CoBr_2 . Van de bij $14,6^\circ \text{K}$

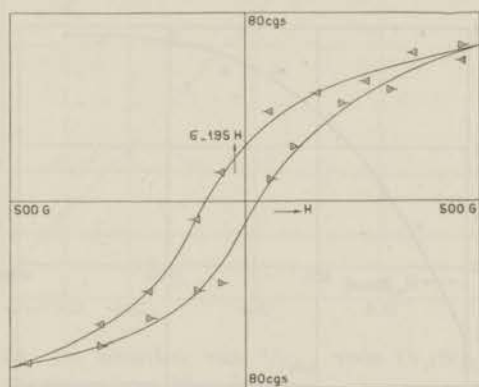


Fig. 21. Een gedeelte der magnetisatie van CrCl_3 , $\Delta\sigma = \sigma - 1,950 H$, bij een magnetisatie cyclus tusschen $+ 462$ en $- 462$ Gauss bij $14,8^\circ \text{K}$.

met de koppelbalans gevonden resultaten willen we nog het volgende zeggen. In tegenstelling tot wat we bij het CoCl_2 hebben gevonden, treden bij het CrCl_3 reeds remanenties op na een magnetisatie in betrekkelijk lage veldsterkten van eenige honderden Gauss, en is de susceptibiliteit ook reeds bij deze lage veldsterkten veldafhankelijk. Hierbij is dus de reversible magnetiseering relatief minder overwegend dan bij het CoCl_2 , en kunnen we een gesloten hystereselus op schaal geven. Een dergelijke lus vindt men in fig. 21. Om de remanenties nog duidelijker te doen uitkomen, geven we in deze figuur de gemeten magnetisaties verminderd met een reversibele lineaire term $1,950 H$. De nauwkeurigheid van deze kromme is niet beter dan 5% , omdat de aldus verkregen magnetisatiewaarden slechts een klein deel der totale magnetisaties zijn. De kromme heeft hetzelfde verloop als een gewone ferro-

magnetische hysteresis lus. We merken nog op, dat de keuze van de lineaire term natuurlijk betrekkelijk willekeurig is. Ze is zoo gekozen dat de kromme bij 460 Gauss ongeveer horizontaal wordt.

Als functie van het magnetiseerende veld gemeten, nemen de remanenties eerst toe, doch bereiken reeds na magnetisatie in betrekkelijk lage veldsterkten (800 à 900 Gauss) een constante waarde (zie fig. 22, tabel 27). Dit geeft den indruk, dat de irreversibele processen zich geheel in dit gebied van veldsterkten afspelen.

Hiervoor pleit verder, dat de coërcitiefkracht voor de grootste remanentie niet hoger dan 300 Gauss was.

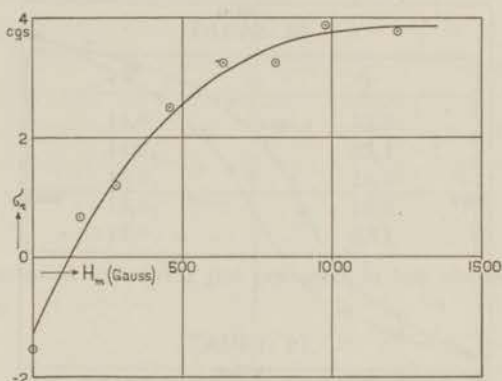


Fig. 22. Remanenties σ_r van CrCl_3 per grammol. als functie van het maximale veld H_m bij $14,3^\circ \text{K}$.

Naar aanleiding van de thermomagnetische remanenties die bij CoCl_2 , NiCl_2 en CoF_2 gevonden waren, hebben we ook voor het CrCl_3 een remanentie-meting verricht, nadat het tot $14,6^\circ \text{K}$ was afgekoeld in een magnetisch veld van 5000 Gauss. De hierbij gevonden waarde was echter gelijk aan de verzadigingswaarde die na een isotherme magnetisatie in 5000 Gauss gevonden was. Het verschijnsel van thermomagnetische remanentie schijnt dus bij deze stof niet aanwezig te zijn.

i) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Bereiding. Uitgaande van het gekristalliseerde waterhoudende zout $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ verkregen we het anhydrische zout door verhitting tot 400°C in tegenwoordigheid van SO_3 dampen. Deze laatste voorzorg was noodzakelijk omdat anders een ge-

deeltelijk onoplosbaar product werd verkregen met een te hoog chroom gehalte, dat dus waarschijnlijk Cr_2O_3 bevatte. Het anhydrische zout was donkergroen van kleur. Als contrôle werd het gewichtsverlies bij het dehydreren bepaald.

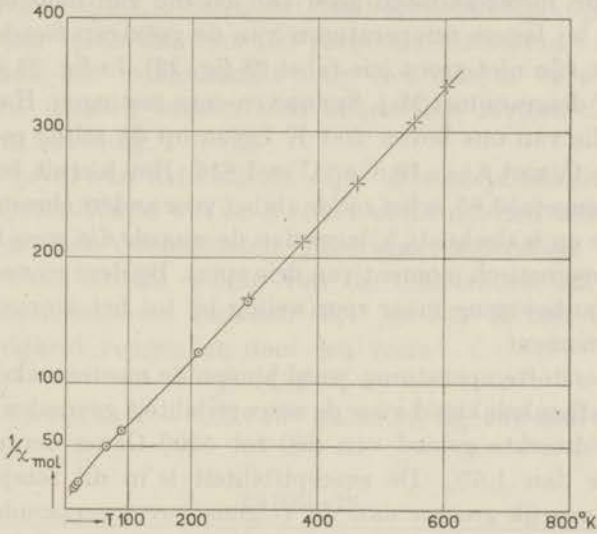


Fig. 23. De waarden van $1/\chi_{mol}$ voor $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.
 + metingen van Mej. SERRES.
 ⊙ onze metingen.

TABEL 28.

T	$\chi_{mol} \cdot 10^3$
604,1	2,974
553,2	3,247
462,3	3,861
375,8	4,714
291,8	5,992
290	6,06
211	8,02
88,4	16,07
64,6	20,09
20,4	47,4
16,95	53,2
14,5	59,2

Susceptibiliteiten van $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

De resultaten der susceptibiliteits-metingen beneden 200°K kunnen niet precies door een CURIE-WEISS wet worden voorgesteld. Bij temperaturen boven 293°K geldt deze wet wel, zooals de metingen van Mej. SERRES¹⁾ hebben aangetoond. Overigens sluiten onze meetresultaten goed aan bij die van haar en de afwijkingen bij lagere temperaturen van de geëxtrapoleerde CURIE-WEISS wet zijn niet groot (zie tabel 28 fig. 23). In fig. 23 geven we het $1/\chi-T$ diagram met Mej. SERRES en onze metingen. Haar resultaten en die van ons boven 200°K liggen op de zelfde rechte lijn $\chi(T-\theta) = C$, met $\theta = -16,5^{\circ}$ en $C = 1,848$. Het hieruit berekende magnetonengetal 3,85, is het zelfde als het voor andere chromi-zouten gevondene en is slechts $1/2\%$ lager dan de waarde die men berekent voor een magnetisch moment van drie spins. Bij deze zouten draagt dus de baanbeweging maar zeer weinig bij tot het atomaire magnetische moment.

Bij waterstoftemperaturen werd binnen de meetnauwkeurigheid geen veldafhankelijkheid voor de susceptibiliteit gevonden, d. w. z. in het veldsterkte gebied van 200 tot 5200 Gauss verandert de zij minder dan $1,5\%$. De susceptibiliteit is in dit temperatuurgebied belangrijk grooter dan de volgens boven genoemde CURIE-WEISS wet voor deze temperaturen berekende waarden.

De metingen, die uitsluitend met de koppelbalans zijn verricht, toonen verder aan dat er geen remanenties ontstaan wanneer men magnetiseert tot het hoogste veld (5200 Gauss), d. w. z. zij zijn zeker kleiner dan 0,1 cgs eenh. per grammol.

j) CuF_2 .

Bereiding. Deze stof werd op de zelfde manier bereid als het NiF_2 . Na de metingen bleek ook hier dat het praeparaat dat voor de metingen was gebruikt nog eenig NH_4F bevatte. Hiervoor werd een correctie aangebracht waarbij weer werd aangenomen dat de susceptibiliteit van de stof additief samengesteld was uit de susceptibiliteiten van de beide fluoriden.

Bij de meeste cupri-zouten (bijv. bij $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ²⁾, kunnen de resultaten worden voorgesteld door een wet van CURIE-WEISS. De hierin optredende CURIE-constante is meestal duidelijk grooter

¹⁾ Mej. A. SERRES, *Ann. Physique*, (10), 17, 1, 1932.

²⁾ W. J. de HAAS and C. J. GORTER, *Comm. Kam. Onnes Lab. Leiden*, 210d, 1930.

dan de waarde die behoort bij één electronenspin. De moderne quantumtheorie van het paramagnetisme is reeds in eenige gevallen in staat geweest een bevredigende interpretatie van de experimenteel gevonden waarden der susceptibiliteiten te geven, bijv. voor het $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en voor het $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ waarbij dan bleek dat voor het paramagnetisme van deze cuprizouten ook het baanmoment nog een niet te verwaarlozen rol speelt. Hierbij bracht men alleen den invloed der Stark-effecten in rekening.

In het geval van het fluoride wijkt de susceptibiliteit sterk af van een CURIE-WEISS wet en is ook veel kleiner dan voor de twee boven genoemde dubbelzouten. Bij kamertemperatuur hangt de susceptibiliteit slechts weinig van de temperatuur af, en men kan de meetresultaten tusschen 63,1° en 361° K met voldoende nauwkeurigheid voorstellen door een vorm

$$\chi = C/T + \alpha$$

met $C = 0,0629$ en $\alpha = 6,55 \cdot 10^{-4}$ (tabel 29, fig. 24). Een dergelijke

TABEL 29.

T	$\chi_{mol} \cdot 10^4$	$\frac{629}{T} + 6,55$
361	8,29	8,29
• 290	8,67	8,72
201	9,70	9,68
89,7	13,56	13,56
77,1	14,66	14,71
63,1	16,36	16,52

Susceptibiliteiten van CuF_2 .

temperatuurafhankelijkheid kan men inderdaad verwachten in sommige eenvoudige gevallen (vgl. blz. 66). Het is echter de vraag of de goede overeenstemming tusschen de hiermee berekende en de experimenteel gevonden waarden niet een toevallige is, daar de meetnauwkeurigheid wegens de geringe grootte der susceptibiliteiten niet beter dan 2 tot 4% is.

De hierbij optredende constante C is veel kleiner dan de voor de andere koperzouten gevonden Curie-constante, die voor hen

¹⁾ R. B. JANES, Phys. Rev., 48, 78, 1935.

allen ongeveer 20% grooter is dan de waarde voor één electronen-spin per ion. De conclusie hieruit is slechts deze dat men hier niet met de zelfde soort kristalvelden kan rekenen als bij de sulfaten, en dat wellicht ook de onderlinge wisselwerkingseffecten hier reeds een rol spelen.

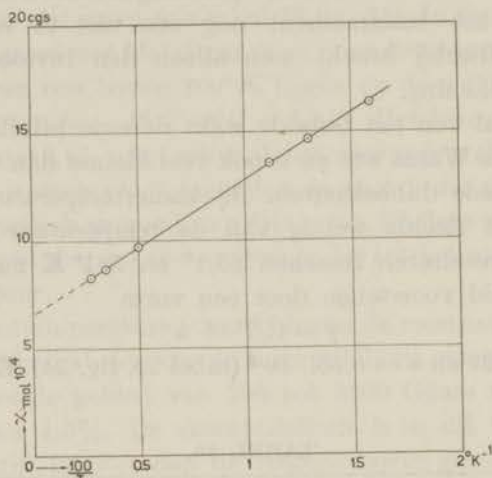


Fig. 24. Susceptibiliteiten van CuF_2 als functie van het reciproke der temperatuur, tusschen $63,1^\circ\text{K}$ en 361°K .

De susceptibiliteit wordt door de formule weergegeven tot bij de laagste stikstoftemperatuur $63,1^\circ\text{K}$.

Ze is hier onafhankelijk van de veldsterkte binnen de nauwkeurigheid, waarmede een eventueele veldafhankelijkheid kon worden vastgesteld, nl. 5%. De susceptibiliteitsmetingen zijn uitsluitend verricht met behulp van een gewone balans in het veldsterktegebied van 2800 tot 20000 Gauss. De remanentiemetingen zijn verricht met behulp van het op blz. 27 beschreven apparaat.

Bij waterstoftemperaturen bleek, dat ook voor deze stof de susceptibiliteit van het veld afhangt in het genoemde veldsterkte gebied. In tabel 30 ziet men dat de susceptibiliteit daalt bij stijgende veldsterkte, en wel voornamelijk in het gebied der lage velden. Zij is grooter dan de volgens de formule $\chi = C/T + \alpha$ voor deze temperaturen berekende waarden, vooral bij de lage veldsterkten. De meetnauwkeurigheid is echter weer niet groot, voor de laagste

velden is ze niet beter dan 5%, omdat de optredende magnetische krachten hier zeer klein zijn, en de correctie voor de leege (kwarts) drager relatief dus groot wordt. Om de zelfde reden hebben we ervan afgezien om metingen aan deze stof met de koppelbalans bij veel lagere velden te doen.

TABEL 30.

H (Gauss)	$\chi_{mol} \cdot 10^4$	
	$T = 20,4^\circ\text{K}$	$T = 14,3^\circ\text{K}$
2760	43,5	55,3
5600	38,3	52,4
11000	36,1	48,3
15000	35,85	48,0
20400	35,4	47,0

Susceptibiliteiten van CuF_2

Bij waterstoftemperaturen bleken ook remanenties op te treden. In tabel 31 vindt men de resultaten der remanentiemetingen bij magnetisatie tot verschillende maximale veldsterkten. Men ziet

TABEL 31.

H (Gauss)	σ_r	
	$T = 20,4^\circ\text{K}$	$T = 14,3^\circ\text{K}$
175	0,26	0,20
500	0,66	1,36
850	—	1,56
1100	0,78	1,61
2200	0,83	1,86
4700	—	1,97

Remanenties σ_r van CuF_2 per gram mol.

hieruit dat ze vooral al bij lage velden (beneden 1000 Gauss) sterk met de veldsterkte toenemen. Bij velden van eenige kilo-Gauss is dit toenemen nog maar zwak. De coërcitiefkracht voor de grootste remanentie bij $14,3^\circ\text{K}$ bedraagt ongeveer 400 Gauss. De remanenties hangen in het waterstofgebied nog sterk van de temperatuur af. Bij $14,3^\circ\text{K}$ is de maximale remanentie 2,7 keer zoo groot als bij $20,4^\circ\text{K}$ (zie fig. 25). Bij stikstoftemperaturen en kamer-

temperatuur konden we binnen de meetgevoeligheid, die in dit geval 0,2 à 0,3 cgs eenh. per gram mol. bedroeg, geen remanenties aantoonen. Hieruit concludeeren we dat de gevonden anomalieën

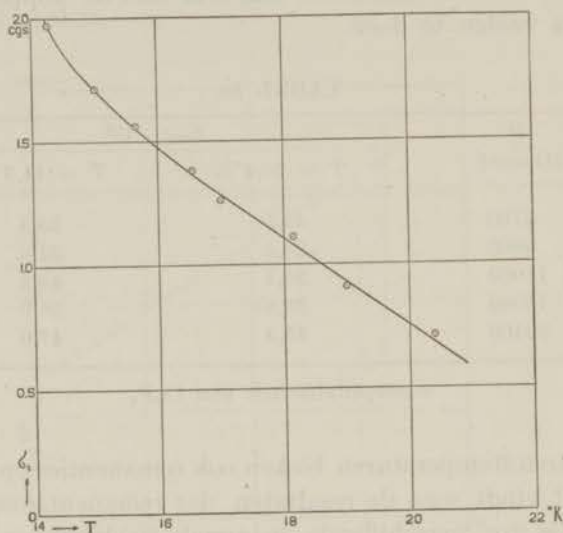


Fig. 25. De variatie van de remanentie die na magnetisatie tot 4700 Gauss bij 14,3° K gevonden werd, bij verhooging der temperatuur.

niet aan gewone ferromagnetische verontreinigingen te wijten zijn. Het feit trouwens, dat de remanenties en de veldafhankelijkheid beide nog sterk varieren in het waterstofgebied maakt deze onderstelling ook wel zeer onwaarschijnlijk.

We merken nog op dat de remanenties in absolute waarde vergelijkbaar zijn met die van het cobalt-chloride; wegens de veel kleinere susceptibiliteit echter zijn zij in het geval van het CuF_2 relatief belangrijker. Zoo komt bijv. de remanentie die ontstaat door een veld van 5000 Gauss bij 14,3° K hier overeen met een magnetisatie in 350 Gauss; in het geval van het CoCl_2 is het overeenkomstige veld slechts ongeveer 17 Gauss.

De kristal structuur van het CuF_2 is bekend, zij komt overeen met die van het fluoriet CaF_2 . Elk metaal-ion is omgeven door 8 fluor-ionen die als de hoekpunten van een kubus kunnen worden opgevat; de kortste afstand tusschen de metaal-ionen bedraagt 3,82 Å.

k) CuSO_4 .

Bereiding. Het anhydrische zout werd verkregen door het gehydrerde sulfaat te verhitten op 150°C .

De metingen van DE HAAS en GORTER¹⁾ aan dit zout hadden reeds als resultaat gegeven dat de susceptibiliteit bij waterstof-temperaturen van de veldsterkte afhangt. Tusschen 2430 en 10000 Gauss neemt zij met ongeveer 5,5% af. Ze is in dit gebied maar weinig van de temperatuur afhankelijk.

Wij hebben deze metingen aangevuld met een onderzoek van de eigenschappen bij lagere veldsterkten met behulp van de koppelbalans. Volgens deze metingen wordt de susceptibiliteit bij lage veldsterkten weer constant. Bij deze metingen bleek ook dat bij

TABEL 31

H_m	σ_r
0	0
300	0,051
450	0,068
600	0,120
1150	0,163
2250	0,505
3800	0,745
5100	0,795

Remanenties σ_r van CuSO_4 per grammol. bij $20,4^\circ \text{K}$.

deze stof remanenties optreden. De metingen met de koppelbalans hebben echter wegens de geringe grootte der magnetisaties slechts een nauwkeurigheid van 3%. Metingen aan de remanenties hebben we verder ook met behulp van het remanentie toestel (blz. 27) uitgevoerd. In tabel 31 vindt men de remanenties van het CuSO_4 als functie van het magnetiseerende veld. Zooals men ziet nemen de remanenties evenals bij het CuF_2 en het CoF_2 sterk toe in het gebied der lagere veldsterkten, terwijl ze de neiging hebben om constant te worden na magnetisatie in velden van eenige kilo Gauss. De remanenties van verschillende bolletjes met CuSO_4 bleken niet de zelfde te zijn, evenals dit reeds bij het CoCl_2 gevonden was. Dit kan in verschillen in korrelgrootte of thermische

¹⁾ W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, Comm. Kam. Onnes Lab., Leiden, 215a, 1931.

behandeling zijn oorzaak vinden. Wel werd echter steeds de genoemde verzadigbaarheid gevonden.

Het bij het CoCl_2 gevonden effect van een magneetveld tijdens de afkoeling, de thermomagnetische remanentie, was bij het CuSO_4 ook aanwezig, zij het dan ook zwak. Bij afkoeling van kamertemperatuur tot $20,4^\circ \text{K}$ in een constant veld van 5000 Gauss werd na afzetten hiervan een remanentie gevonden die 25% groter was dan de remanentie, die ontstaat door een isotherme magnetisatie in 5000 Gauss. Deze thermomagnetische remanentie hangt niet sterk van de temperatuur af: Bij verdere afkoeling tot $14,5^\circ \text{K}$ (zonder magneetveld) kon geen verandering worden geconstateerd, d. w. z. deze was kleiner dan 2%.

De coërcitiefkracht voor de isotherme remanentie na 5000 Gauss was ongeveer 1700 Gauss, die voor de thermomagnetische remanentie 2050 Gauss.

Zoals boven werd vermeld is de susceptibiliteit bij velden beneden 1000 Gauss constant. Hiermee bedoelen we dat de magnetisatie σ , wanneer er een remanentie aanwezig is, een lineaire functie is van het veld, $\sigma = \chi_0 H + \text{const.}$ In fig. 26 geven we van

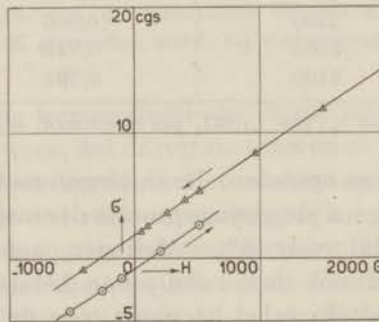


Fig. 26. Detail van een hysteresis cyclus tusschen + 5000 en - 5000 Gauss voor CuSO_4 bij $20,4^\circ \text{K}$.

een hysteresis cyclus tusschen + 5000 en - 5000 Gauss het gedeelte bij lage veldsterkten; de afwijkingen van een lineair verloop zijn hier gering. De eerste (positieve, thermomagnetische) remanentie is in dit geval ontstaan door afkoeling in een constant magneet veld van 5000 Gauss, zoodat hierdoor de kromme niet symmetrisch wordt ten opzichte van den oorsprong.

1) MnSO_4 .

Bereiding. Dit zout werd verkregen uit het waterhoudende zout door langzaam opgevoerde verhitting tot 350°C . gedurende zoo langen tijd, dat tenslotte geen gewichtsverandering meer merkbaar was.

Reeds in 1913 zijn door KAMERLINGH ONNES en OOSTERHUIS¹⁾ metingen aan dit zout verricht. Het was een der eerste zouten waaraan de afwijkingen van de CURIE-WEISS wet systematisch werden onderzocht tot in het waterstofgebied. De metingen waren verricht in veldsterkten van 4000 tot 16000 Gauss; van een veldafhankelijkheid van de susceptibiliteit was niets gebleken. Om dit nog iets nauwkeuriger vast te stellen, en ook om een indruk te krijgen van wat men met de koppelbalans kon doen, hebben we ook aan deze stof susceptibiliteitsmetingen verricht bij lage veldsterkten. Deze vormen de eerste serie metingen met dit toestel.

Zoals voor een dergelijke stof met een groote susceptibiliteit op grond van het in hoofdstuk I besprokene verwacht kon worden, was de nauwkeurigheid bij gebruik van de magneetspoelen voor de veldsterkten tot 500 Gauss, bevredigend. De gevonden waarden waren reproduceerbaar binnen 2 promille; de voor de compensatie ingestelde shuntwaarden waren in dit veldsterktegebied constant zoodat we dus kunnen zeggen dat de susceptibiliteit tot 500 Gauss minder dan 2 promille met de veldsterkte varieert, zoowel bij $20,4^\circ$ als bij $14,55^\circ \text{K}$.

In de hoogere velden, waarvoor de CARPENTIER magneet gebruikt werd, vonden we een kleine variatie: tusschen 500 en 3000 Gauss was de susceptibiliteit binnen de meetnauwkeurigheid (2 promille) constant, maar tusschen 3000 en 5000 Gauss werd een geringe afname van de susceptibiliteit geconstateerd, 0,5% bij $20,4^\circ \text{K}$ en 1,2% bij $14,55^\circ \text{K}$.

Voor een gewoon paramagnetisch zout kan men slechts dan afwijkingen van de evenredigheid van σ met H verwachten wanneer μH niet meer klein ten opzichte van kT is. De afwijkingen van de evenredigheid zijn van de grootte orde $(\mu H/kT)^2$ (zie hoofdstuk III § 4). Bij onze metingen aan het MnSO_4 bereikt $\mu H/kT$ de waarde 0,10 bij $20,4^\circ \text{K}$ en 0,14 bij $14,55^\circ \text{K}$ voor de hoogste veldsterkte,

¹⁾ H. KAMERLINGH ONNES and E. OOSTERHUIS, *Comm. Kam. Onnes Lab.*, 132e, 1913.

5000 Gauss. Het is dus niet onmogelijk dat de gevonden kleine variatie van χ met H op dezen term met $(\mu H/kT)^2$ berust.

Bij de metingen met de koppelbalans konden geen remanenties worden aangetoond. Dat wil zeggen dat de remanenties, indien aanwezig, kleiner zijn dan 0,2 egs eenh. per grammol., na isotherme magnetisaties tot in 5000 Gauss bij waterstoftemperaturen.

Zowel de resultaten van onze waterstofmetingen als onze kamertemperatuur meting zijn iets hoger dan de overeenkomstige waarden van KAMERLINGH ONNES en OOSTERHUIS, en wel allen ongeveer het zelfde bedrag, 1,7%. Het verschil is niet groot, en hierdoor komt de CURIE-constante van de CURIE-WEISS wet die bij hogere temperaturen gevolgd wordt, nog iets dichter bij de theoretische waarde $C = 4,343$ die zij voor het vrije mangaan-ion heeft, het verschil bedraagt nu ongeveer 1%.

Wat betreft de waarde van θ die in deze CURIE-WEISS wet optreedt ($\theta = -24^\circ$) merken we op dat de bij de andere mangaanzouten gevonden θ 's veel kleiner zijn. Omtrent de oorzaak van de hoge waarde van θ voor het anhydrische sulfaat zou men iets kunnen zeggen wanneer men beschikt over heliummetingen tot in hoge velden. Thans is het echter niet mogelijk deze θ te interpreteren.

m) MnJ_2 .

Bereiding. Het gekristalliseerde waterhoudende zout werd zoolang boven zwavelzuur in vacuum bewaard tot het kristalwater volledig was afgestaan. Doordat het zout zeer fijn gepoederd was geschiedde dit reeds binnen twee à drie weken.

Daar ons geen metingen van andere auteurs aan dit zout bekend zijn hebben we ook metingen gedaan bij eenige temperaturen tusschen kamertemperatuur en het waterstofgebied. Zooals men in tabel 32, fig. 27 kan zien zijn de afwijkingen boven 60°K van de CURIE-wet $\chi T = \text{const.}$ slechts klein, en kunnen, uitgezonderd de waarde bij kamertemperatuur, door een CURIE-WEISS wet met een kleine θ worden voorgesteld:

$$\chi = \frac{4,20}{T + 4}$$

Evenals bij het hierboven besproken MnSO_4 is ook hier de Curie-constante en daarmee het magnetonengetal iets kleiner (bijna 2% voor het magnetonengetal) dan de theoretische waarde voor het vrije Mn^{++} -ion.

TABEL 32.

T	$\chi_{mol} \cdot 10^3$	$\chi_{mol} \cdot (T+4)$
290	14,70	4,32
179	22,9	4,19
90,8	44,3	4,19
78,3	51,1	4,20
71,2	55,9	4,20
60,6	64,9	4,19
20,52	161,5	3,95
14,38	204,5	3,76

Susceptibiliteiten van MnJ_2 .

TABEL 33.

T	$\chi_{mol} \cdot 10^3$
333	9,74
290	10,70
241	12,20
178,5	15,61
89,7	22,2
77,2	23,2
70,3	23,7
62,9	23,2
20,45	18,6 tot 19,13
14,5	18,5 tot 19,05

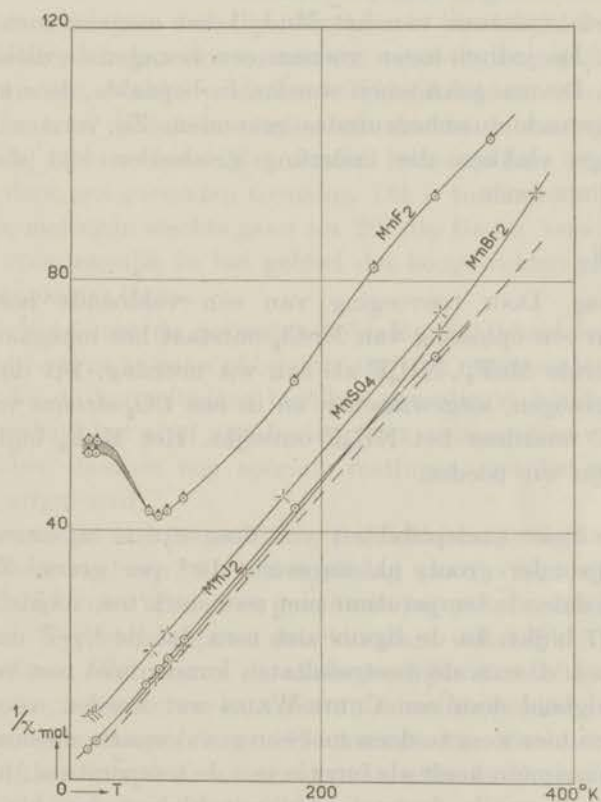
Susceptibiliteiten van MnF_2 .

Fig. 27. De waarden van $1/\chi_{mol}$. voor verschillende mangaan-zouten. De gestreepte lijn stelt de wet van CURIE $\chi T = 4,343$ voor, die voor het vrije mangaan-ion zou gelden.

Bij waterstoftemperaturen wordt de susceptibiliteit veel kleiner dan men volgens boven genoemde CURIE-WEISS wet zou berekenen. Deze resultaten zijn dus volkomen analoog aan die voor het MnSO_4 .

Onze metingen zijn verricht met de koppelbalans bij veldsterkten van 100 tot 5100 Gauss. In dit veldsterktegebied vonden we een constante, niet van het veld afhankende susceptibiliteit bij alle waterstoftemperaturen, d. w. z. de afwijkingen waren kleiner dan de geschatte meetnauwkeurigheid van 3 promille.

Bij deze metingen konden we ook geen remanenties aantonen, d. w. z. indien aanwezig, zijn zij na een isotherme magnetisatie tot in 5100 Gauss bij waterstoftemperaturen tot $13,37^\circ \text{K}$ toe, kleiner dan $0,2$ egs eenh. per mol.

De kristalstructuur van het MnJ_2 komt overeen met die van het CdJ_2 . De jodium-ionen vormen een hexagonale dichtste bolstapeling. De mangaan-ionen worden in bepaalde, door 6 jodium-ionen begrensde tusschenruimtes gevonden. Zij vormen een stel evenwijdige vlakken die onderling gescheiden zijn door twee lagen jodium-ionen.

n) MnF_2 .

Bereiding. Door toevoeging van een voldoende hoeveelheid NH_4F aan een oplossing van MnCl_2 ontstaat het mangaan-ammonium fluoride $\text{MnF}_2 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ als een wit neerslag. Dit dubbelzout wordt afgezogen, uitgewassen en in een CO_2 -stroom verhit tot op 350°C waardoor het NH_4F ontwijkt. Het MnF_2 blijft achter als een fijn wit poeder.

De specifieke susceptibiliteit van deze stof is bij kamertemperatuur bijzonder groot, nl. ongeveer 10^{-4} per gram. Ze neemt echter bij dalende temperatuur niet zeer sterk toe, zooals uit tabel 33, fig. 27 blijkt. In de figuur ziet men dat de $1/\chi-T$ curve geen rechte lijn is d. w. z. de meetresultaten kunnen niet met voldoende nauwkeurigheid door een CURIE-WEISS wet worden voorgesteld. We hebben hier weer te doen met een geval waarin de susceptibiliteit een maximum heeft als functie van de temperatuur: bij waterstoftemperaturen is de susceptibiliteit kleiner dan bij stikstoftemperaturen, het maximum ligt ongeveer bij 70°K . In het geheele temperatuurgebied is de susceptibiliteit veel kleiner dan de theoretische susceptibiliteit, die men voor vrije Mn^{++} -ionen zou

verwachten (deze zou bijv. bij kamertemperatuur $1,7 \cdot 10^{-4}$ per gram bedragen).

Bij waterstoftemperaturen vonden we dat de susceptibiliteit zwak van het magneetveld afhing. De metingen strekken zich uit over het veldsterktegebied van 400 tot 20400 Gauss. De geschatte experimenteele onzekerheid was 1,5%. De totale variatie van de susceptibiliteit bestaat in een geleidelijke toenemen van χ met de veldsterkte, totaal ongeveer 3%, dus iets meer dan de meetnauwkeurigheid en wel systematisch. De susceptibiliteit is in het waterstofgebied nog slechts zwak van de temperatuur afhankelijk, de gevonden veldafhankelijkheid is voor alle waterstoftemperaturen dezelfde. Niet lang geleden zijn in Frankrijk metingen aan dit zout verricht door BIZETTE en TSAI¹⁾. De overeenstemming van onze metingen met die van hen is bevredigend. Ook deze onderzoekers vinden een maximum voor de susceptibiliteit (bij 72° K) en een zwakke veldafhankelijkheid bij waterstof temperaturen. In hun publicatie vindt men slechts de susceptibiliteiten bij 8 en bij 26 kilo Gauss. Het verschil bedraagt hier 5%, dus meer dan de door ons gevonden toename. Dit is te danken aan het feit dat onze metingen slechts gaan tot 20 kilo Gauss, terwijl het toenemen voornamelijk in het gebied der hoge velden plaats vindt, nl. boven 10000 Gauss.

In verband met de gevonden veldafhankelijkheid leek het ons gewenscht om na te gaan of bij deze stof ook remanenties optraden. Met de bij de koppelbalans bereikte gevoeligheid konden we niet met zekerheid het al of niet bestaan van remanenties vast stellen. We hebben daarom nog speciale metingen met het remanentietoestel uitgevoerd.

Na een isotherme magnetisatie tot betrekkelijk lage veldsterkte was er inderdaad een zeer kleine uitslag waar te nemen. Het bleek echter dat dit niet alleen het geval was bij waterstoftemperaturen doch ook bij het kookpunt van vloeibare stikstof en bij kamertemperatuur. Wel waren de uitslagen bij waterstoftemperaturen iets grooter, maar ze waren toch van de zelfde grootte orde als die bij de hogere temperaturen. We kunnen dus niet met zekerheid zeggen of het optreden van deze remanenties in dit geval niet door kleine ijzer-verontreinigingen veroorzaakt is. Zij waren zeer klein, nl. ongeveer 0,05 cgs eenh. per grammol. bij waterstoftempera-

¹⁾ H. BIZETTE et B. TSAI, C. R. Acad. Sci. Paris, 209, 205, 1939.

turen ($4 \cdot 10^{-4}$ cgs eenh. voor het gebruikte buisje) zoodat een zeer kleine ferro-magnetische verontreiniging reeds een dergelijk effect zou kunnen veroorzaken. De gevonden veldafhankelijkheid kan hiervan echter niet het gevolg zijn, omdat een ferromagnetische verontreiniging een afnemende susceptibiliteit zou geven terwijl juist gevonden is dat met het veld toeneemt. De totale afwijking van de evenredigheid van de magnetisatie met de veldsterkte is bovendien vele malen (een factor 200 ongeveer grooter dan dit remanente moment.

Verder bleek, dat er door afkoeling van kamertemperatuur tot vloeibare waterstof in een constant magneetveld grotere remanenties ontstaan die gemakkelijk meetbaar waren. We hebben dus ook voor het MnF_2 weer zg. thermomagnetische remanenties. Zoo werd bijv. bij afkoeling van kamertemperatuur tot $20,4^\circ \text{K}$ in een veld van 5200 Gauss een remanentie van 1,1 cgs eenh. per grammol gevonden. Deze remanentie nam geleidelijk toe wanneer daarna de temperatuur verder verlaagd werd (zonder uitwendig veld). Bij $14,5^\circ \text{K}$ was zij ongeveer 10% grooter.

De kristal structuur van het MnF_2 is de zelfde als die van het Rutiel TiO_2 . De kleinste afstand tusschen de mangaan-ionen is $3,30 \text{ \AA}$. Op dezen afstand heeft elk mangaan-ion twee buren. De structuur van het fluoride is dus geheel anders dan die van de overige mangaan-halogeniden (blz. 90).

o) MnBr_2 .

Bereiding. Het waterhoudende zout werd verkregen door inwerking van broom op mangaan in tegenwoordigheid van absoluten aether. Het ontstane gele poeder werd daarna in water opgelost en gefiltreerd om het te bevrijden van mangaan dat geen binding had aangegaan. Indampen van de zoo verkregen MnBr_2 -oplossing geeft het gehydrateerde zout, dat watervrij gemaakt werd door het fijn te poederen en dan gedurende eenige weken boven zwavelzuur in vacuum te bewaren.

Weer vonden we voor temperaturen boven 68°K een niet van de veldsterkte afhangelende susceptibiliteit. Zooals uit fig. 27 en tabel 35 blijkt is de susceptibiliteit in dit gebied maar weinig kleiner dan die voor het vrije mangaan-ion. De metingen kunnen echter niet, of slechts in een klein temperatuurgebied met voldoende nauwkeurigheid door een CURIE-WEISS wet worden voorgesteld.

De metingen aan het MnCl_2 en het MnJ_2 hadden ook bij waterstoftemperaturen geen veldafhankelijkheid voor de susceptibiliteit gegeven. Aangezien de kristalstructuren van deze zouten niet veel

TABEL 35.

T	$\chi_{mol} \cdot 10^3$	$\chi_{mol} \cdot (T + 2)$
370	11,0	4,07
294	13,9	4,11
140	30,0	4,26
90,4	46,1	4,26
79,8	51,8	4,24
68,0	60,8	4,25

Susceptibiliteiten van het MnBr_2 .

verschillen en die van het MnBr_2 de zelfde is als die van het MnJ_2 , verwachtten we ook voor het MnBr_2 geen anomalieën in het waterstofgebied. Uit onze metingen aan dit zout volgt echter een zwakke veldafhankelijkheid (zie tabel 36, fig. 28). De metingen, die verricht

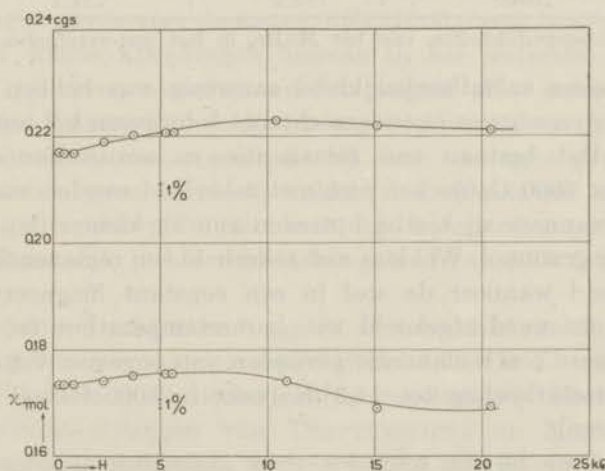


Fig. 28. De susceptibiliteit van MnBr_2 per grammol. als functie van de veldsterkte bij $20,38^\circ$ (onderste kromme) en bij $14,60^\circ\text{K}$ (bovenste kromme).

zijn bij veldsterkten van 250 tot 20400 Gauss, geven voor de susceptibiliteit een zwak uitgesproken maximum waarvan de ligging verschuift naar de hogere veldsterkten bij dalende temperatuur

(6 kilo Gauss bij 20,38° K, 11 kilo Gauss bij 14,60° K). De variaties zijn maar weinig grooter dan de mogelijke meetfouten die naar schatting niet grooter zijn dan 1½%. Daar het maximum voor de verschillende waterstoftemperaturen verschoof als functie van de temperatuur kunnen de susceptibiliteits-varianties niet het gevolg zijn van fouten in de calibraties van $H \left(\frac{\partial H}{\partial x} \right)$

TABEL 36.

H (Gauss)	$T = 20,38^\circ\text{K}$	$T = 14,60^\circ\text{K}$
250	173,5	217,0
462	173,5	216,8
550	173,5	217,0
960	173,4	216,8
2350	174,2	219,0
3750	175,2	220,2
5250	175,6	220,6
5650	175,7	220,7
10900	174,1	223,0
15100	169,1	221,9
20400	169,4	221,1

Susceptibiliteiten van het MnBr_2 in het waterstofgebied.

Daar eene veldafhankelijkheid aanwezig was hebben we deze stof ook op remanenties onderzocht met behulp van het remanentie-toestel. Het bestaan van remanenties na een isotherme magnetisatie tot 5000 Gauss kon niet met zekerheid worden vastgesteld, d. w. z. wanneer zij hierbij optreden zijn zij kleiner dan 0,05 cgs eenh. per grammol. Wel kon met zekerheid een remanentie worden aangetoond wanneer de stof in een constant magneetveld van 5000 Gauss werd afgekoeld van kamertemperatuur tot 20,4° K. Hierbij werd een remanentie gevonden van ongeveer 0,1 cgs eenh. bij verdere afkoeling tot 14,3° K (weer in 5000 Gauss) ongeveer 0,2 cgs eenh.

Hoewel we bij dit zout dus weer anomalieën vinden van den zelfden aard als bij vele andere anhydrische zouten, treden ze hier zoo zwak op, dat men zou kunnen denken dat ze veroorzaakt zijn door kleine verontreinigingen van het gebruikte praeparaat. Een zeer kleine gewone ferromagnetische onzuiverheid zou bijv. ook aanleiding kunnen geven tot een maximum in de susceptibiliteit. Afgezien van het feit dat men dan het maximum bij veel lagere velden zou verwachten dan voor het MnBr_2 gevonden werd, is deze

onderstelling ook al zeer onwaarschijnlijk omdat zeer zorgvuldige metingen bij kamertemperatuur bewezen, dat hier geen veldafhankelijkheid en ook geen remanenties optreden. Ook de temperatuurafhankelijkheid der anomalieën in het waterstofgebied kunnen op deze manier niet verklaard worden. Een mogelijke verontreiniging van het MnBr_2 met andere anhydrische zouten kan echter op grond van de genoemde argumenten niet uitgesloten worden. In dit geval zou een vrij groote verontreiniging van een ander zout aanwezig moeten zijn. Met behulp van een speciaal hiertoe verrichte kwalitatieve analyse was het echter niet mogelijk andere metaal-ionen van de ijzergroep aan te toonen.

Tenslotte vermelden we nog dat de kristalstructuur van het MnBr_2 overeenkomt met die van het MnJ_2 (zie blz. 90). De kortste afstand van de metaal-ionen die in een vlak van het plaatrooster liggen is in dit geval 3,82 Å.

p) MnCl_2 .

Van deze stof zijn alleen magnetische metingen bij lage temperaturen bekend van KAMERLINGH ONNES en OOSTERHUIS¹⁾. Deze metingen gaven voor de susceptibiliteit ongeveer een wet van CURIE met kleine afwijkingen hiervan in het waterstofgebied; hier neemt χ kleinere waarden aan dan volgens $\chi T = \text{const.}$ berekend worden. Daar echter de door hen gebruikte stof niet volledig anhydrisch was kunnen we uit de bij deze metingen gevonden CURIE-constante geen conclusie trekken betreffende het magnetonengetal. De susceptibiliteit was bij waterstoftemperaturen niet veldafhankelijk in het veldsterkte gebied van 3000 tot 16000 Gauss.

Metingen door LALLEMAND²⁾ aan dit zout verricht tusschen 145° en 290° K gaven een magnetonengetal van 5,78. Dit is weer lager (bijna 3%) dan de theoretische waarde van het vrije Mn^{++} -ion.

De calorische metingen van TRAPEZNIKOWA en MILJUTIN³⁾ toonden aan dat de soortelijke warmte van dit zout geen maximum heeft tusschen 13° en 130° K. Ook konden door SCHUBNIKOW en SHALYT geen remanenties worden aangetoond⁴⁾.

¹⁾ H. KAMERLINGH ONNES and E. OOSTERHUIS, Comm. Kam. Onnes Lab., Leiden, 1296, 1912.

²⁾ A. LALLEMAND, Ann. Physique, 3, 97, 1935.

³⁾ O. TRAPEZNIKOWA and G. MILJUTIN, Phys. Z. Sow. Union, 11, 55, 1937.

⁴⁾ L. SCHUBNIKOW und S. SHALYT, Phys. Z. Sow. Union, 11, 566, 1937.

De kristalstructuur van dit zout is de zelfde als die van het CoCl_2 en het NiCl_2 (zie blz. 40). Het is daarom des te meer verrassend, dat het MnCl_2 normaal paramagnetisch is. De kortste afstand tusschen de metaal-ionen is in dit geval 3,675 Å.

Het verschil met de structuur van het MnBr_2 of MnJ_2 (zie blz. 90) is slechts dit, dat hier de halogeen-ionen geen hexagonale doch een kubische bolstapeling vormen.

q) MnO .

Het mangaan-oxyde is op zijn magnetische eigenschappen onderzocht door BIZETTE, SQUIRE en TSAI¹⁾. Tot 127° K volgt de susceptibiliteit een CURIE-WEISS wet $\chi(T + 610) = 4,40$.

Bij 117° K heeft χ een maximum; beneden deze temperatuur neemt zij sterk af en tegelijkertijd ontstaat een sterker wordende veldafhankelijkheid. Deze bestaat uit een stijging van χ met het veld. Tusschen de susceptibiliteiten bij 7 en bij 25 kilo Gauss bedraagt het verschil 7% bij 60° K en ongeveer 12% bij 14° K. Deze resultaten staan waarschijnlijk in verband met het feit dat, volgens de onderzoekingen van RUHEMANN²⁾ de kristalstructuur bij 117° K een verandering ondergaat. Boven deze temperatuur is het MnO kubisch (type NaCl), met een roosterafstand van 4,426 Å vlak boven deze kritische temperatuur; beneden 117° treedt een nieuwe roosterconstante op (4,416 Å); daarmee hangt samen het feit, dat het rooster waarschijnlijk niet meer streng kubisch is. Bij de zelfde kritische temperatuur treden ook anomalieën in de soortelijke warmte op³⁾, die het karakter van een λ -punt hebben. Het ligt voor de hand, dat deze verschillende resultaten ten nauwste met elkaar samenhangen.

r) Andere mangaanzouten.

In een kort bericht⁴⁾ van SQUIRE vermeldt deze auteur, dat bij de verbindingen MnS , MnSe en MnTe resultaten gevonden worden voor het magnetische gedrag, die geheel analoog zijn aan die voor het MnO . Aanduidingen van een magnetische hysteresis zijn ook gevonden voor temperaturen vlak beneden het overgangs-

¹⁾ H. BIZETTE, C. G. SQUIRE, et B. TSAI, C. R. Acad. Sci. Paris, **207**, 449, 1938.

²⁾ B. RUHEMANN, Phys. Z. Sow. Union, **7**, 590, 1935.

³⁾ R. W. MILLAR, J. Am. chem. Soc., **50**, 1875, 1928.

⁴⁾ C. F. SQUIRE, Phys. Rev., **56**, 922, 1939.

punt, doch bij veel lagere temperaturen schijnen zij niet meer aanwezig te zijn. Het MnS en het MnSe hebben beide een NaCl structuur met een roosterafstand van resp. 5,21 Å en 5,45 Å; het MnTe heeft de zelfde structuur als het NiAs, waarbij elk mangaan-ion twee naaste metaalburen heeft op een afstand van 3,35 Å en verder 6 mangaan-ionen op een afstand van 4,124 Å. MnO, MnS en MnSe zijn isolatoren. Het MnTe is een half-geleider.

s) FeCl₂.

Van dit zout bestaan magnetische metingen van WOLTJER en WIERSMA¹⁾. Tot bij stikstoftemperaturen is de susceptibiliteit onafhankelijk van de veldsterkte en volgt ongeveer een wet van CURIE-WEISS met een θ van 20,4°. Bij waterstoftemperaturen echter is zij sterk van het veld afhankelijk; de metingen, die in velden van 2 tot 14 kilo Gauss gedaan zijn, toonen aan, dat χ een maximum heeft, waarvan de ligging bij dalende temperatuur verschuift naar hogere veldsterkten. Voor alle veldsterkten neemt χ af bij dalende temperatuur en wel het sterkst voor de lage velden.

SCHUBNIKOW en SHALYT²⁾ hebben gevonden, dat bij deze stof ook remanenties optreden in het waterstofgebied na magnetisatie in een veld van 22000 Gauss. Zij zijn van de zelfde orde van grootte als die van het cobalt- en het nikkelchloride, en nemen toe, wanneer de temperatuur daalt.

Volgens de metingen van TRAPEZNIKOW en SCHUBNIKOW³⁾ heeft de soortelijke warmte een maximum bij 23,50° K.

Het FeCl₂ heeft dezelfde kristalstructuur als het CoCl₂ en het NiCl₂. (Zie blz. 40).

t) FeCO₃.

Bij de metingen van Prof. BECQUEREL en VAN DEN HANDEL⁴⁾ over de magnetische draaiing van het polarisatievlak was gevonden, dat bij twee siderose kristallen en een mesitiet kristal anomalieën optreden, die geheel het zelfde karakter hebben als die van de magnetisatie van zouten als CoCl₂. De specifieke draaiing is bij

¹⁾ H. R. WOLTJER and E. C. WIERSMA, Comm. Kam. Onnes Lab., Leiden, 201a, 1912.

²⁾ L. W. SCHUBNIKOW und S. SHALYT, Phys. Z. Sow. Union, 11, 566, 1937.

³⁾ O. TRAPEZNIKOWA und L. SCHUBNIKOW, Phys., Z. Sow. Union, 7, 66, 1935.

⁴⁾ J. BECQUEREL et J. v. D. HANDEL, J. Phys. Radium (7), 10, 10, 1939. Rapport voor het Congres over het magnetisme, Straatsburg, 1939.

waterstoftemperaturen niet evenredig met het veld, maar neemt meer dan evenredig met H toe, en wanneer het kristal aan een veld hooger dan 10000 Gauss onderworpen is geweest, wordt een kleine remanente draaiing gevonden. Bij lagere veldsterkten is de rotatie reversibel.

In deze mineralen, die dezelfde kristalstructuur hebben, wordt de paramagnetische draaiing veroorzaakt door Fe^{++} -ionen.

De resultaten bij deze metingen waren slecht reproduceerbaar, de drie mineralen toonden groote verschillen en de draaiing van het mesitiet varieerde voor de verschillende meetdagen. Bij heliumtemperaturen volgde de draaiing een veldverandering niet direct, de definitieve instelling duurde soms eenige minuten. De gevonden remanente draaiingen waren niet stabiel, zij verminderden in de loop van den tijd.

Evenals bij het $CoCl_2$ was er tot in het hoogste veld, 30000 Gauss, geen aanduiding van een beginnende verzadiging. De temperatuurafhankelijkheid was verschillend voor de drie kristallen; voor één siderose kristal werd de rotatie in het heliumgebied constant; voor het mesitiet werd een maximum gevonden tusschen het waterstof- en het heliumgebied; bij heliumtemperaturen nam de rotatie af met dalende temperatuur. Steeds bleef zij van dezelfde grootte orde als voor andere paramagnetische kristallen.

De genoemde auteurs vonden in dit abnormale gedrag, dat zoozeer afweek van wat gewoonlijk bij de paramagnetische rotatie gevonden wordt, aanleiding om te spreken van „Meta-magnetisme”.

u) $FeSO_4$, $NiSO_4$ en $CoSO_4$.

Terwille van de volledigheid vermelden we nog de metingen aan de anhydrische sulfaten van het (tweewaardige) ijzer, nikkel en cobalt, van JACKSON ¹⁾. Deze zouten werden tot in het waterstofgebied onderzocht bij magneetvelden van 8,8 tot 13,7 kilo Gauss. Anomalieën werden hierbij niet gevonden. De temperatuurafhankelijkheid tusschen kamertemperatuur en het waterstofgebied is gecompliceerd; voor elk dezer zouten is de susceptibiliteit belangrijk kleiner dan die voor de gehydrerde zouten. Zij neemt in het waterstofgebied voor het cobaltzout sterk toe, voor het nikkelzout is de variatie gering en voor het ferrozout neemt zij af bij dalende temperatuur.

¹⁾ L. C. JACKSON, Comm. Kam. Onnes Lab., Leiden, 163, 1923.

DERDE HOOFDSTUK.

Over de interpretatie der meetresultaten.

§ 1. *De anomalieën.*

In het vorige hoofdstuk hebben we de magnetische eigenschappen van eenige zouten uit de ijzergroep (meest anhydri sche zouten) beschreven van een experimenteel standpunt. Deze eigenschappen wijken in sommige opzichten sterk af van die van de gewone paramagnetische zouten en werden daarom anomalieën genoemd¹⁾. Ze treden op bij de temperaturen van vloeibare waterstof of helium, en kort samenvattende kunnen we ze als volgt kwalitatief beschrijven:

1. De susceptibiliteit hangt af van de veldsterkte.

Ze neemt af voor CrCl_3 , CuSO_4 , $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuF_2 , en CoF_2 .

Ze neemt toe voor CoCl_2 , CoBr_2 , NiCl_2 en MnF_2 tot de laagste meet-temperaturen.

Een maximum is gevonden bij FeCl_2 en MnBr_2 .

2. Na het afzetten van het veld waarin gemagnetiseerd is, vindt men, voor zoover bekend, bij alle bovengenoemde zouten kleine remanenties²⁾.

3. Bovendien is het voor sommige zouten bekend, dat de soortelijke warmte in het temperatuurgebied van deze magnetische anomalieën een of meer maxima heeft.

We merken hierbij het volgende op:

Bij 1. Bij voldoende lage temperaturen en hooge veldsterkten

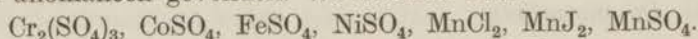
¹⁾ Niet te verwarren met de term „Cryomagnetische anomalie”. Hiermee werd indertijd door KAMERLINGH ONNES aangeduid dat de susceptibiliteit van een paramagnetisch zout sterk afweek van de wet van CURIE-WEISS.

²⁾ Ook bij het NiF_2 zijn remanenties gevonden, echter geen veldafhankelijkheid; deze stof werd echter maar tot ongeveer 5 kilo Gauss onderzocht.

vindt men natuurlijk bij elk paramagnetisch zout de gewone paramagnetische verzadiging, d. w. z. de susceptibiliteit hangt dan ook van het veld af. Dit gebeurt echter slechts voor zoodanige waarden van H en T dat μH van dezelfde grootte orde is als kT , hetgeen bij de genoemde anomalieën niet het geval is: De susceptibiliteit hangt dikwijls reeds bij 20°K en bij een veldsterkte van 1000 Gauss merkbaar van het veld af ($\mu H/kT \approx 0,1$).

Bij 2. We willen hier direct vermelden dat de gevonden remanenties steeds veel, d. w. z. eenige grootte orden kleiner zijn dan de magnetisaties die door het zelfde veld ontstaan.

Bij tal van andere anhydrische zouten van de ijzergroep worden geen anomalieën gevonden. We noemen hier:



Deze zouten zijn allen onderzocht tot 14°K .

Bij deze zouten zijn beide magnetische anomalieën afwezig: De susceptibiliteit hangt niet af van het veld en er treden geen remanenties op. Beide eigenschappen treden dus tegelijk op en schijnen daarom samen te hangen¹⁾. Voor het MnCl_2 is bovendien bekend, dat de soortelijke warmte geen maximum heeft. Van de andere bovengenoemde normale zouten is geen soortelijke warmte gemeten.

§ 2. *Overeenkomsten met het ferromagnetisme.*

De vraag doet zich voor of men hier met ferromagnetisme te doen heeft. Twee argumenten voor deze opvatting liggen voor de hand: Het optreden van remanenties en het maximum in de soortelijke warmte.

Ten tijde van de onderzoekingen van WOLTJER en KAMERLINGH ONNES werd ook het gedrag der susceptibiliteit bij hogere temperaturen als een argument opgevat voor een op het ferromagnetisme gebaseerde verklaring. De susceptibiliteit bij niet te lage temperaturen kan nl. worden voorgesteld door een wet van CURIE-WEISS:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

met een positieve waarde van θ , en is dus volkomen analoog aan de paramagnetische susceptibiliteit van een gewoon ferromagneticum boven zijn Curie-punt. Afgezien van de twijfelachtige waarde

¹⁾ Slechts het NiF_2 vormt hierop een uitzondering. We komen op dit geval nog nader terug.

van dit argument zijn er bij de later onderzochte zouten velen waarbij deze analogie niet bestaat. We komen hier later nog op terug.

§ 3. *Verschillen met het ferromagnetisme.*

Om misverstanden te voorkomen zij hier vooropgesteld, dat we van „ferromagnetisme” zullen spreken, wanneer bij niet al te lage temperaturen en reeds bij zeer lage velden (zoodat dus $\mu H \ll kT$ is) de magnetisatie verzadiging vertoont, d. w. z. een groote, constante waarde aanneemt.

Van deze verzadiging is nu echter bij geen van de hier bestudeerde zouten sprake, zelfs niet bij de hoogste veldsterkten en de laagste temperaturen. Wel neemt voor een aantal zouten de susceptibiliteit χ af met de veldsterkte, doch de magnetisatie $\sigma = \chi H$ blijft steeds toenemen met H en vertoont geen verzadiging. Verder werd reeds door WOLTJER en KAMERLINGH ONNES het bij CoCl_2 en NiCl_2 gevonden toenemen van de susceptibiliteit met het veld onvereinigbaar met het ferromagnetisme geacht. Ook de paramagnetische grootte orde van de susceptibiliteit maakt ferromagnetisme onwaarschijnlijk. Met een ferromagnetisch gedrag, zooals wij dat gewend zijn, hebben we in geen geval te doen.

De bovengenoemde overeenkomsten met het ferromagnetisme kunnen tenslotte ook op andere manier verklaard worden: Een maximum in de soortelijke warmte komt zeer veel voor en moet in principe bij vele paramagnetische zouten verwacht worden. Wanneer er nl. verschillende electronentoestanden met een energieverschil ΔE met den grondtoestand voorkomen, treedt een maximum in de soortelijke warmte op bij een zoodanige temperatuur T_m , dat kT_m van de orde van ΔE is. Vooral bij die zouten waarbij het atomaire magnetisch moment nog gedeeltelijk van de baanbeweging afkomstig is kunnen meerdere electronentoestanden verwacht worden met een energieverschil dat vergelijkbaar is met de thermische energie kT bij waterstoftemperaturen.

Ook de remanenties vormen geen dwingend argument om tot ferromagnetisme te kunnen besluiten: Remanenties kunnen een aanduiding zijn van een langzame instelling van den magnetischen evenwichtstoestand na een verandering van het magneetveld. De metingen van SCHUBNIKOW en ook onze eigen waarnemingen (zie pg. 48) aan het CoCl_2 toonen aan, dat de „isotherme remanen-

ties" zeer langzaam in den tijd afnemen¹⁾. In het algemeen komt een evenwichtsinstelling van de magnetisatie van een paramagnetische stof tot stand door middel van de wisselwerking van de magnetische ionen met hun omgeving. Een volkomen vrij ion n.l. blijft slechts in een magneetveld de bijbehorende LARMOR-precessie uitvoeren, zoodat hierdoor op zich zelf geen paramagnetische magnetisatie ontstaat. Volgens een opmerking van Prof. KRAMERS²⁾ zou het kunnen voorkomen, dat de evenwichtsinstelling zeer langzaam geschiedt, omdat òf wel de wisselwerking met de omgeving zeer gering is (een „lui" ion), òf wel omdat deze wisselwerking van een dusdanigen aard is, dat een richtingsverandering van het magnetisch moment bemoeilijkt is (een „gevangen" ion)³⁾.

Overigens moeten we opmerken, dat de remanenties veel kleiner zijn dan die van de gewoon ferromagnetische stoffen t.o.v. de opgetreden magnetisaties. Op dit laatste punt zullen we nog nader terug komen (zie § 8).

Noch de anomalie in de soortelijke warmte, noch het bestaan van remanenties vormt dus een dwingend argument voor het ferromagnetisme.

In dit verband willen we nog opmerken, dat er verbindingen bestaan, die wel gewoon ferromagnetisch worden beneden een bepaalde lage temperatuur, bijv. de door KLEMM⁴⁾ en zijn medewerkers onderzochte verbindingen van chroom en cobalt met tellurium en zwavel bij bepaalde concentraties. Hierbij nu bestaat er in het geheel geen aanleiding om te twifelen aan een ferromagnetisch magnetisatieproces. Bij hogere temperatuur vinden deze onderzoekers een paramagnetische susceptibiliteit die door een wet van CURIE-WEISS kan worden voorgesteld met een positieve waarde van θ . Bij 90° K vinden zij magnetisaties van ferromagnetisch grootte orde en, voor zoover dit uit de gepubliceerde gegevens blijkt, vertoonen de magnetisatiekrommen verzadiging. Hier heeft men dus naar alle waarschijnlijkheid met een gewoon

¹⁾ Volgens SCHUBNIKOW's metingen bereiken ze echter na 50 uur bij 20,4°K. een constante waarde.

²⁾ Congres over het magnetisme te Straatsburg 1939.

³⁾ Het is echter door de onderzoekingen over paramagnetisme in wisselvelden bij lage temperaturen zeer onwaarschijnlijk dat er zóó'n groote relaxatie zou bestaan, dat er daardoor gedurende langen tijd remanenties aanwezig zouden zijn.

⁴⁾ Een reeks artikelen van W. KLEMM en zijn medewerkers, Zs. f. Anorg. Chem., 1936—'38.

ferromagnetisme te doen. De door deze onderzoekers gebruikte praeparaten bestonden uit samengeperst poeder.

Ook bij de proeven over adiabatische demagnetisatie heeft men resultaten gekregen die op hysteresis wijzen. In dit geval echter is er nog niet voldoende experimenteel materiaal om met zekerheid tot ferromagnetisme te kunnen besluiten. Bij sommige der hierbij gebruikte magnetisch zeer verdunde zouten treden bij temperaturen beneden 1°K anomalieën op, die geheel het zelfde karakter hebben als die van de door ons onderzochte zouten met $\partial\chi/\partial H < 0$.

Zoo vonden KÜRТИ, LAINÉ en SIMON ¹⁾ voor titanium-, chroom- en ijzeraluin en voor twee mangaan-dubbelsulfaten, dat deze zouten hysteresisverschijnselen vertoonen na afkoeling door demagnetisatie tot beneden een bepaalde temperatuur. Ook hier weer zijn de remanenties van het ijzer-aluin bijv. zeer klein. De magnetisatie is bij veldsterkten boven 10 Gauss weer reversibel en tot bij het maximale veld van 23 Gauss werd geen verzadiging gevonden en blijft de magnetisatie ver beneden de te verwachten verzadigingswaarde.

In het zelfde jaar berichtten COOK en HULL ²⁾ dat de resultaten van hun metingen met wisselvelden bij temperaturen beneden 1°K schenen te wijzen op een relaxatie voor het ijzeraluin. SHIRE en BARKLA ³⁾ konden echter deze resultaten niet bevestigen. Wel vonden zij bij het gebruik van wisselvelden een abnormale warmteontwikkeling bij temperaturen beneden 1°K , doch deze was evenredig met de frequentie en zou dus waarschijnlijk een hysteresis-warmte moeten zijn. Deze treedt reeds op bij temperaturen die hooger zijn dan het door KÜRТИ, LAINÉ en SIMON bepaalde CURIE-punt van het ijzer-aluin. Zij konden echter geen remanenties aantonen.

Ook bij de onderzoekingen in het Leidsche Laboratorium is deze hysteresis-warmte gevonden ⁴⁾.

De experimenteele moeilijkheden, voornamelijk de uitgebreide hulpmiddelen die hiervoor benodigd zijn, en de met iedere veldverandering gepaard gaande verandering der temperatuur zijn de oorzaak, dat de experimenteele gegevens nog schaarsch zijn en

¹⁾ N. KÜRТИ, P. LAINÉ et F. SIMON C. R. 204, 675, 1937.

²⁾ A. H. COOK and R. A. HULL, Proc. roy. Soc. London, 162, 404, 1937.

³⁾ E. S. SHIRE and H. M. BARKLA, Proc. Cambr. phil. Soc., 35, 327, 1939.

⁴⁾ H. B. G. CASIMIR, W. J. DE HAAS and D. DE KLERK, Physica 6, 255, 1939.

onderling niet altijd overeenstemmen. Toch zou verder onderzoek in deze richting zeer gewenscht zijn met het oog op het probleem der onderlinge wisselwerking tusschen de magnetische ionen. Van theoretisch standpunt gezien zijn deze zouten veel minder gecompliceerd dan de anhydrische zouten. De toestanden van de hierbij gebruikte ferri-, chroom-, mangaan- en titanium-ionen zijn eenvoudiger en beter bekend ¹⁾ dan die van de anhydrische zouten, waar dikwijls het baanmoment der electronen nog een bijdrage tot het atomaire magnetische moment levert en de kristalstructuur niet geheel bekend is.

Het feit echter dat de anomalieën der anhydrische zouten reeds bij waterstoftemperaturen optreden en hier dikwijls reeds temperatuur-onafhankelijk zijn maakte het onderzoek experimenteel veel eenvoudiger. Hierdoor was het mogelijk een groot aantal zouten te onderzoeken. Aldus kan dit onderzoek bijdragen tot onze kennis over de wisselwerking tusschen magnetische ionen.

§ 4. *De aanwezigheid van meerdere niveau's als mogelijke oorzaak van de anomalieën.*

De in de vorige paragraaf genoemde verschillen met het ferromagnetisme geven aanleiding om naar een niet op het ferromagnetisme gebaseerde interpretatie te zoeken. Men kan probeeren of het mogelijk is de gevonden resultaten meer in de lijn van de gewone theorie van het paramagnetisme te verklaren. Hierbij denken we dan aan splitsingen van het grondniveau door de elektrische velden die afkomstig zijn van de naburige ionen. In het geval van de hier onderzochte zouten vindt men dikwijls bij hogere temperaturen een magnetonengetal dat er op wijst, dat het baanmoment nog mee doet. Het is nu waarschijnlijk, dat de elektrische velden ter plaatse van de magnetische ionen geen hoogen graad van symmetrie zullen hebben, waardoor de met het baanmoment samenhangende ontaarding geheel of gedeeltelijk opgeheven zal zijn. Dit zal bij lagere temperaturen de magnetische eigenschappen beïnvloeden.

In het geval van het CoCl_2 is het volgende bekend (metingen van FEHRENBACH ²⁾): Bij hogere temperaturen volgt de susceptibiliteit

¹⁾ Dit is niet het geval met een in den laatsten tijd onderzocht cuprizout (koper-kalium dubbel sulphaat). De hieraan verkregen resultaten zijn nog niet zeer begrijpelijk.

²⁾ C. FEHRENBACH, J. Phys. Radium, (7), 8, 11, 1937.

een wet van CURIE-WEISS met een positieve θ . Mengzouten CoCl_2 — CdCl_2 volgen ook een dergelijke wet met een kleinere θ en zelfs bij grootere verdunningen van het Co-zout een negatieve θ . Daar de kristalstructuur van deze mengzouten dezelfde blijft is het waarschijnlijk, dat het genoemde verminderen van θ bij de magnetische verdunning het gevolg is van de verminderende onderlinge wisselwerking tusschen de magnetische ionen. De bij het sterkst verdunde zout gevonden negatieve θ zou dan dus samenhangen met den invloed der electriche velden op de cobalt-ionen. Welke toestanden en energieverschillen hierdoor ontstaan zullen is niet bekend. Hetzelfde geldt helaas voor de meeste andere onderzochte zouten. Slechts voor een enkel geval valt hierover iets meer te zeggen (vgl. het CrCl_3 § 6a).

Men zou nu kunnen vermoeden dat de veldafhankelijkheid der susceptibiliteiten samenhangt met deze aanwezigheid van meerdere niveau's, omdat onder invloed van een magneetveld de relatieve bezettingsgraad veranderen zal.

Geheel algemeen geldt echter het volgende:

Elk der ontstane deelniveau's wordt door het magnetische veld gesplitst in zijn ZEEMAN-componenten. Deze componenten hebben een energie die, afgezien van den diamagnetischen term, gegeven wordt door:

$$E_H = H M_H(m m) + H^2 \sum_{m'} \frac{|M_H(m m')|^2}{W_{m'} - W_m}$$

waarin de index m betrekking heeft op den beschouwden toestand, m' op de overige aanwezige deelniveau's. In den eersten term (het lineaire ZEEMAN-effect) treedt het diagonaal element $M_H(m m)$ der moment-matrix op, d. w. z. de componente van het bij den toestand m behoorende gemiddelde magnetische moment in de richting van H , terwijl in de tweede term (het kwadratische ZEEMAN-effect) de niet-diagonaal elementen $M_H(m m')$ optreden. De verschillende waarden die de componente $M_H(m m)$ kan hebben, correspondeeren met de verschillende ZEEMAN-componenten. Door de BOLTZMANN-verdeeling hierover ontstaat de paramagnetische magnetisatie, waarbij de verschillende toestanden m naar de mate van de bezettingsgraad meespelen. Bij het opvoeren van het veld worden de ZEEMAN-splitsingen grooter. Hierbij neemt nu het aantal ionen met het grootste magnetische moment, d. w. z. met de grootste ZEEMAN-splitsing $H.M_H(m m)$ toe. Voor een

voldoend groote veldsterkte tenslotte zal een der componenten van het niveau met de grootste ZEEMAN-splitsing een lagere energie hebben dan alle andere ontstane toestanden en dan zullen dus de meeste ionen zich in dezen toestand bevinden, de meeste ionen hebben dan het grootste optredende moment en wel in de richting van het magneetveld. De magnetisatie is dan dus grooter dan wanneer de oorspronkelijke verdeling over de verschillende deel-niveau's ongewijzigd zou zijn gebleven. Hoe ook de relatieve ligging der deel-niveau's is, altijd neemt de magnetisatie door de aanwezigheid van meerdere niveau's sterker toe bij opvoeren van het veld. Men zou dus kunnen hopen dat dit effect het bij sommige stoffen geconstateerde toenemen van de susceptibiliteit met de veldsterkte zou kunnen verklaren.

Om deze beschouwingen meer quantitatief te maken nemen we het geval van een magnetisch, en wel dubbel ontaard, niveau en een niet magnetisch niveau. Het kwadratische ZEEMAN-effect zullen we voorloopig buiten beschouwing laten. Laat δ zijn de afstand van de beide niveau's. In een magneetveld H bevinden zich dan in den niet-magnetischen toestand en in de beide ZEEMAN-componenten van het magnetische niveau resp. de volgende aantallen ionen:

$$n_1 = N \frac{e^{\frac{\delta/kT}{e} + \frac{+\mu H/kT}{e}}}{e + e + e}, \quad n_2 = N \frac{e^{\frac{\delta/kT}{e} + \frac{+\mu H/kT}{e} - \frac{-\mu H/kT}{e}}}{e + e + e},$$

$$n_3 = N \frac{e^{\frac{\delta/kT}{e} - \frac{-\mu H/kT}{e}}}{e + e + e}$$

waarin N het totale aantal ionen is.

De magnetisatie wordt gegeven door

$$\sigma = (n_2 - n_3) \mu$$

en de susceptibiliteit door

$$\chi = \frac{n_2 - n_3}{H} \mu.$$

We zien nu dat n_1 , het aantal niet magnetische ionen, afneemt met toenemende veldsterkte, want de noemer

$$\frac{e^{\frac{+\mu H/kT}{e}} + e^{\frac{-\mu H/kT}{e}}}{e + e}$$

neemt monotoon toe met H . Het aantal magnetische ionen neemt

dus toe met H , in overeenstemming met het boven gezegde, en wel onafhankelijk van het teeken van δ d. w. z. van de relatieve ligging der niveau's. Voor het begin der magnetisatiekromme gebruiken we een reeksontwikkeling in $\mu H/kT$. Deze levert:

$$\sigma = \frac{N\mu^2}{kT} H \frac{2}{e + 2} \left\{ 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\mu H}{kT} \right)^2 \alpha + \dots \right\}$$

waarin

$$\alpha = \frac{4 - e^{\delta/kT}}{4 + 2e^{\delta/kT}}$$

Is er alléén een magnetische toestand ($\delta \rightarrow -\infty$) dan wordt $\alpha = 1$. De aanwezigheid van den niet magnetischen toestand maakt, afgezien van de constante factor voor de accoladen, dat α kleiner dan 1 wordt, en negatief voor $e^{\delta/kT} > 4$. In dat geval is het begin van de magnetisatiekromme van de H -as afgekromd, de susceptibiliteit neemt dan dus toe met de veldsterkte, in overeenstemming met het boven gezegde. Voor hogere veldsterkten moeten natuurlijk meer termen in de reeksontwikkeling in aanmerking genomen worden en treedt de gewone (paramagnetische) verzadiging op.

In meer gecompliceerde gevallen van meerdere niveau's met verschillende magnetische momenten blijft dit resultaat kwalitatief hetzelfde. Het kwadratische ZEEMAN-effect echter is hierbij verwaarloosd. We komen hierop nog nader terug. Het resultaat van de aanwezigheid van meerdere electronentoestanden is dus een verandering van den vorm van de magnetisatiekromme; deze kan zelfs in het begin van H -as afgekromd worden. Maar uit de formule blijkt wel duidelijk, dat een kromming van de magnetisatiekromme pas dan optreedt, wanneer μH vergelijkbaar wordt met kT . Nooit kan de aanwezigheid van meerdere niveau's maken dat de susceptibiliteit van de veldsterkte afhangt zoolang $\mu H \ll kT$. Aangezien dit laatste nu bij het meerendeel der waterstofmetingen het geval was, kan men de gevonden anomalieën niet zonder meer uit den invloed der elektrische velden verklaren.

Ook het in aanmerking nemen van de kwadratische termen in het ZEEMAN-effect kan zeer waarschijnlijk niet de gezochte verklaring van de veldafhankelijkheid geven. Zooals men uit de formule ziet worden deze termen bepaald door de niet-diagonaal elementen $M_H(\text{mm}')$ van de matrix voor het magnetisch moment.

Zoolang nu de hierdoor veroorzaakte energieverandering (de tweede term in de formule voor ΔE) klein blijft vergeleken bij de thermische energie kT komt hierdoor slechts een kleine bijdrage tot de magnetisatie tot stand, die evenredig is met de veldsterkte:

Voor zoover de termen afkomstig zijn van toestanden m' met een klein energieverval met den grondtoestand m , d. w. z. voor zoover $W_{m'} - W_m \ll kT$ is, leveren ze slechts een gewone paramagnetische bijdrage tot de CURIE-constante in de wet van CURIE-WEISS. De andere toestanden met $W_{m'} - W_m \gg kT$ geven aanleiding tot een temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme. Daar er nu geen reden is om aan te nemen dat de niet-diagonaal elementen $M_H(mm')$ exceptioneel groote waarden zullen aannemen, zal inderdaad de energieverandering van het kwadratische ZEEMAN-effect klein zijn ten opzichte van kT , zoodat de reeds bij lage veldsterkten en bij watertemperaturen gevonden veldafhankelijkheid der susceptibiliteit hierdoor dus niet kan ontstaan.

Bovenstaande beschouwingen geven ons aanleiding om de verklaring der anomalieën in andere storingseffecten te zoeken, nl. in de onderlinge wisselwerkingen der magnetische atomen.

§ 5. *De onderlinge wisselwerkingen.*

Het was reeds op andere gronden te verwachten, dat het abnormale gedrag der anhydrische zouten samen zou hangen met de wisselwerkingen tusschen de magnetische ionen onderling. De gevonden anomalieën treden nl. niet op bij de gehydrerde zouten. De susceptibiliteit der gehydrerde zouten is voor zoover bekend gewoon paramagnetisch, en kan wanneer de wiskundige moeilijkheden niet te groot zijn op bevredigende wijze verklaard worden met behulp der golfmechanica. De onderlinge wisselwerkingen zijn hier kleiner, niet alleen omdat de afstand tusschen de magnetische ionen grooter is (vooral bij zouten als de aluinen), maar ook omdat de watermoleculen zich meestal om de magnetische ionen heen groepeeren en daardoor een afschermende werking hebben. Daarom is het bij de gehydrerde zouten meestal voldoende om alleen met de door de elektrische velden veroorzaakte splitsingen rekening te houden. We hebben echter gezien in § 4 dat dit bij de anhydrische zouten niet voldoende is. Hier zal ook de onderlinge wisselwerking zeker een belangrijker rol spelen; dit bleek ons reeds uit de in § 4 genoemde metingen van FEHRENBACH. Men kan dus eerst probeeren

of de anomalieën verklaard kunnen worden met behulp van de onderlinge wisselwerkingen alleen. Deze bestaan in de gewone magnetische koppelingen, zooals die bestaan tusschen magnetische dipolen, en in de zg. austausch-effecten. De eerstgenoemde wisselwerking is reeds lang bekend. Tusschen twee magnetische dipolen μ_1 en μ_2 ontstaat hierdoor een energie die gegeven wordt door:

$$E_d = \frac{r^2 (\mu_1 \cdot \mu_2) - 3 (r \cdot \mu_1) r \cdot \mu_2}{r^5}$$

Het resultaat van deze wisselwerking in het geval van een groot aantal magnetische dipolen in een magnetisch veld is het eerst berekend door LORENTZ. Volgens zijn beschouwingen heeft deze wisselwerking hetzelfde gevolg als een extra magneetveld H_i , dat evenredig is met de magnetisatie per volume eenheid, I . In eenvoudige gevallen is volgens de berekeningen van LORENTZ $H_i = 4\pi/3 \cdot I$ voor een bolvormig lichaam. Men vindt gemakkelijk dat, wanneer overigens de wet van CURIE zou gelden, deze door dit inwendig veld gewijzigd wordt tot

$$\chi_{mol.} = \frac{C}{T - 4\pi/3 \cdot \rho/M \cdot C}$$

waarin ρ de dichtheid, M het moleculair gewicht en C de CURIE-constante per grammol. is.

Dit geldt zoolang de wisselwerkingsenergie E_d klein is vergeleken bij de thermische energie kT .

Volgens deze formule zou men beneden een Curie-temperatuur $T_c = 4\pi/3 \cdot \rho/M \cdot C$ ferromagnetisme krijgen. Bij de door ons bestudeerde zouten is deze Curie-temperatuur echter altijd lager dan $0,5^\circ \text{K}$, zoodat men bij waterstoftemperaturen zeker nog in het gebied van het gewone paramagnetisme zou zijn.

Het is bekend, dat de beschouwingen van LORENTZ die leidden tot den term $4\pi/3 \cdot I$ eene benadering zijn ¹⁾, en de berekeningen van het werkelijke gedrag bij zeer lage temperaturen vormt een nog onopgelost probleem ²⁾.

In het bijzonder is het niet bekend of tengevolge van deze wisselwerking ferromagnetisme kan optreden en of zij verantwoordelijk is voor de reeds in § 3 genoemde anomalieën bij de proeven over adiabatiscbe demagnetisatie.

¹⁾ L. ONSAGER, Journ. Am. Chem. Soc., 58, 1486, 1936.

²⁾ J. H. VAN VLECK, Journ. Chem. Phys., 5, 320, 1937.

De wisselwerkingsenergie is door LORENTZ slechts voor een kubische en voor een volkomen wanordelijke rangschikking der atomen berekend. Voor het eerste geval is een mooie experimenteel bevestiging gekomen door de metingen van CASIMIR, DE HAAS en DE KLERK aan ijzer-aluin bij lage temperaturen ¹⁾. Voor minder symmetrische rangschikking der magnetische ionen kan men een iets verschillende uitkomst verwachten, doch deze zal van dezelfde grootte orde zijn als die van de door LORENTZ berekende gevallen. Dientengevolge kunnen we zeker zijn, dat zij steeds veel kleiner is dan de thermische energie bij waterstof- en meestal ook bij heliumtemperaturen. We kunnen daarom aannemen, dat de magnetische dipoolkoppeling op zichzelf wel een kleine verandering van het paramagnetisch moment, doch niet de sterke anomalieën kan veroorzaken die experimenteel gevonden zijn. Een secundaire invloed, zooals deze waarschijnlijk ook bij het gewone ferromagnetisme aanwezig is, kunnen we echter niet uitsluiten.

Iets anders is het met de austausch-effecten. In het geval van twee atomen kan men deze als volgt beschrijven: Wanneer twee atomen zich op geringen afstand van elkaar bevinden, moet men de electrostatische krachten in aanmerking nemen, voornamelijk die tusschen de valentie-electronen der beide atomen. Deze worden merkbaar, wanneer de golffuncties, waarmede de baanbewegingen der electronen beschreven kunnen worden, elkaar overlappen. Bij bepaalde bewegingstoestanden der electronen behooren nu volgens het PAULI-principe bepaalde relatieve spinrichtingen, nl. parallel of antiparallel naarmate de golffunctie van het geheel anti-symmetrisch of symmetrisch is in de coördinaten der beschouwde electronen. De tengevolge der electrostatische krachten ontstane wisselwerkingsenergie voor de symmetrische golffunctie verschilt nu van die voor de anti-symmetrische, m. a. w. tusschen toestanden met parallele en met anti-parallele spins bestaat een energieverschil, zoodat dit formeel gesproken neerkomt op een koppeling tusschen de spinrichtingen.

In het geval van een groot aantal atomen kan men de totale wisselwerking berekenen als de som van de energieën tusschen alle atomenparen.

Terwijl echter bij de magnetische wisselwerking tusschen twee

¹⁾ H. B. G. CASIMIR, W. J. DE HAAS en D. DE KLERK, *Physica* 6, 241, 1939.

dipolen de vorm der wisselwerkingsenergie als functie van den onderlingen afstand en richting der dipolen bekend is, kan men dat niet zeggen van de austausch-energie. Het is nl. duidelijk, dat hierbij een nauwkeurige kennis van de bewegingstoestanden van de valentie-electronen vereischt is, en wel op de plaats tusschen de beide atomen, waar de electronen het sterkst op elkaar inwerken. De quantummechanische beschrijving door middel van golffuncties is echter zoo gecompliceerd, dat voor de ionen van de hier beschouwde zouten de theoretische berekening van de wisselwerkingsenergie een hopelooze taak is. Wel is het bekend, dat met toenemenden afstand de wisselwerkingsenergie zeer snel afneemt, zoodat men meestal slechts de wisselwerking tusschen de naburige ionen in aanmerking neemt. We komen hierop later nog even terug (§ 8). Behalve dan deze onzekerheid betreffende de wisselwerkingswet is er bij de vraag of ferromagnetisme zal ontstaan nog een tweede punt waar geen exacte berekening mogelijk is. Wegens het groote aantal ionen is nl. het aantal mogelijke toestanden wat betreft de spinrichtingen zeer groot. Een toestand met gegeven totale magnetisatie kan op zeer vele manieren gerealiseerd worden, met verschillende waarden der energie. Bij de berekening der susceptibiliteit bij verschillende temperaturen compliceert dit de berekening dusdanig, dat men zijn toevlucht moet nemen tot groote vereenvoudigingen.

De twee hiergenoemde punten maken het theoretisch voorspellen of spontaan gemagnetiseerde gebieden zullen ontstaan zeer onzeker.

Hoewel later verscheidene pogingen zijn gedaan met een grootere aanspraak op exactheid, is de oorspronkelijke theorie van HEISENBERG tot nu toe het beste geschikt voor de phenomenologische beschrijving van het gewone ferromagnetisme. Deze theorie maakt betreffende de twee genoemde punten gebruik van de volgende vereenvoudigingen: De wisselwerkingsenergie tusschen twee ionen is van de vorm $J. (\mu_1, \mu_2)$, „cosinus koppeling” en de energieën van de toestanden met gegeven totale magnetisatie verschillen niet noemenswaard van de gemiddelde energie dezer toestanden.

Dank zij deze beide vereenvoudigingen wordt het probleem der magnetisatie als functie van temperatuur en veld berekenbaar. Het resultaat is, dat deze wisselwerking dezelfde uitwerking heeft als een inwendig veld, zooals dit reeds door WEISS was ingevoerd

(champ moléculaire), evenredig met de magnetisatie. Dit kan nu echter beide teekens hebben, afhankelijk van het teeken van J , (de „austausch integraal”).

Een zeer fraaie toepassing van deze beschrijving met behulp van een inwendig veld is gegeven door BECQUEREL¹⁾ voor het geval van het tysoniet. Hierin is het CeF_3 verantwoordelijk voor de paramagnetische rotatie van het polarisatievlak. Het was hier niet mogelijk deze te berekenen door den invloed van de elektrische velden in aanmerking te nemen. Doch BECQUEREL slaagde er in de bij verschillende temperaturen en in een groot veldsterkte gebied gemeten rotaties tot één functie terug te brengen door de invoering van een negatief inwendig veld, evenredig met de rotatie. De hiervoor verantwoordelijke austausch integraal was dus in dit geval negatief.

Wanneer deze positief is, krijgt men een inwendig veld, dat het uitwendig veld versterkt, zooals dit oorspronkelijk door WEISS was ingevoerd. De hypothese van het inwendige veld krijgt hier een allermerkwaardigsten theoretischen steun. Uit dit veld volgt weer op de bekende manier het ontstaan van spontane magnetisatie, beneden een bepaalde temperatuur, het Curie-punt. Dit Curie-punt zou volgens deze eenvoudige theorie moeten samenvallen met de waarde θ die volgt uit de CURIE-WEISS wet voor de susceptibiliteit bij hogere temperaturen. Dit resultaat is echter meer in het bijzonder een gevolg van de veronderstelling betreffende de energie der verschillende toestanden. Latere berekeningen²⁾ leeren dat in werkelijkheid bij hogere temperaturen de temperatuurafhankelijkheid der susceptibiliteit geheel anders kan zijn, zoodat een hierbij gevonden θ niet direct de beteekenis heeft van een Curie-punt.

Wanneer we dus het gedrag van de anhydrische zouten beschouwen kunnen we geen directe conclusies trekken uit de θ -waarden die bij hogere temperaturen gevonden zijn.

Inderdaad komen de anomalieën zoowel voor bij zouten met positieve als bij zouten met negatieve θ . Ook correspondeert het teeken van θ niet met dat der veldafhankelijkheid; zoo hebben we:

¹⁾ J. BECQUEREL, W. J. DE HAAS et J. v. D. HANDEL, *Physica* 1, 383, 1934.

²⁾ W. OPECHOWSKI, *Physica* 4, 181, 1937.

CoCl ₂	$\theta > 0$	$\partial\chi/\partial H > 0$
CrCl ₃	$\theta > 0$	$\partial\chi/\partial H < 0$
CoBr ₂	$\theta < 0$	$\partial\chi/\partial H > 0$
CuSO ₄	$\theta < 0$	$\partial\chi/\partial H < 0$

terwijl er van elke soort meerdere voorbeelden bestaan.

Kan men nu echter de beschouwingen met het inwendige veld gebruiken om tenminste de anomalieën bij waterstoftemperaturen te verklaren? Wegens de paramagnetische grootte orde der magnetisaties en de afwezigheid van een gewone verzadiging zou men geneigd zijn om te denken, dat men bij de waterstoftemperaturen, waarbij de anomalieën gevonden zijn, nog boven het CURIE-punt zou zijn. Men zou dan hier met een paramagnetische stof te doen hebben, waarbij echter inwendige velden kunnen optreden. Terwijl de gewone paramagnetische verzadiging nog niet sterk merkbaar kan zijn, ($\mu H \ll kT$), is het nu mogelijk dat er dank zij de inwendige velden, abnormale verzadigingsverschijnselen kunnen optreden. Op deze manier zou dan dus de veldafhankelijkheid der susceptibiliteit, met name de met het veld afnemende susceptibiliteit, verklaard moeten worden. Het blijkt echter, dat dit geenszins mogelijk is. Niet alleen is de vorm der magnetisatiekrommen niet met deze verklaring in overeenstemming te brengen, doch bovendien zou men moeten verwachten, dat bij veel lagere temperaturen deze zouten zeer groote waarden van de magnetisatie zouden moeten vertoonen. Dit is bij geen der zouten die bij heliumtemperaturen onderzocht zijn, gevonden.

Bij de bespreking van de verschillende zouten afzonderlijk komen we nog op de vorm der magnetisatiekrommen terug. Het tweede argument nl. het gedrag bij lagere temperaturen, is van meer algemeenen aard, en niet afhankelijk van de speciale beschrijving volgens WEISS en HEISENBERG met een inwendig veld. Men zal namelijk om een reeds bij waterstoftemperaturen optredende abnormaal sterke verzadiging te kunnen verklaren (zooals bijv. het CrCl₃ dit vertoont), een wisselwerking moeten aannemen, waardoor de atomaire magnetische momenten de neiging hebben parallel te gaan staan. Zelfs al geeft deze wisselwerking niet, zooals bij de theorie van een inwendig veld, bij lagere temperaturen aanleiding tot ferromagnetisme, dan zou men waarschijnlijk toch met $J > 0$ bij heliumtemperaturen een zeer groote susceptibiliteit moeten verwachten (zie blz. 3) hetgeen niet gevonden is.

§ 6. *Een gedeeltelijk ferromagnetisme.*

In het voorgaande hebben we dus gezien, dat het waarschijnlijk niet mogelijk is om de gevonden anomalieën geheel te begrijpen door alleen de onderlinge wisselwerkingen in aanmerking te nemen, evenmin als het mogelijk was om alleen den invloed der electriche velden voor het gevonden gedrag aansprakelijk te stellen. Wanneer echter beide omstandigheden tegelijkertijd een rol spelen is het niet goed mogelijk het resultaat te voorspellen.

Brengt men de onderlinge wisselwerkingen met behulp van een inwendig veld H_i in rekening, dan kan het voorkomen, dat het totale veld H waarin een ion zich bevindt, $H = H_u + H_i$, zoo groot is dat de voorwaarde $\mu H \ll kT$ reeds bij waterstoftemperaturen niet meer vervuld is. Het effect van de aanwezigheid van meerdere niveau's (§ 4) kan dan reeds bij lage veldsterkten een toenemende susceptibiliteit geven, doch ook een sterke verzadiging kan optreden, terwijl van de temperatuurafhankelijkheid niets voorspeld kan worden. Inderdaad, het gelijktijdig optreden van beide effecten, dat bijv. reeds bij het CoCl_2 zeer waarschijnlijk is (zie § 4) kan naar onze meening elken vorm van magnetisatiekromme tot gevolg hebben, en in principe zullen dus de gevonden abnormale magnetisatiekrommen langs dezen weg verklaard kunnen worden. Een eenvoudig voorbeeld is het volgende:

We veronderstellen, dat één der door de electriche velden ontstane toestanden dusdanig is, dat de wisselwerkingen tusschen de zich in dezen toestand bevindende ionen aanleiding geeft tot ferromagnetisme, terwijl de ionen in de andere toestanden slechts een gewoon paramagnetisme geven. In dit geval moet men dus verwachten een ferromagnetisch moment dat afhangt van het aantal ionen dat zich in den hiervoor gunstigen toestand bevindt, met hierop gesuperponeerd een paramagnetisch moment, dat evenredig is met het uitwendig magneetveld. In de volgende paragrafen zullen we laten zien, dat de magnetische gegevens van alle zouten waarbij anomalieën gevonden zijn, met behulp van deze veronderstelling verklaard kunnen worden. Het is echter duidelijk dat dit beeld met één ferromagnetischen en één paramagnetischen toestand een sterk vereenvoudigde voorstelling is. In werkelijkheid heeft men natuurlijk verschillende wisselwerkingen.

Wanneer men de experimenteele resultaten beschouwt vindt men, dat in al die gevallen, waarin de susceptibiliteit met het veld afneemt (CrCl_3 , CuF_2 , CoF_2 , CuSO_4 , $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en

$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ de magnetisatiekromme steeds in het gebied der hooge veldsterkten vrijwel een rechte is, en dus voor te stellen is als de som van een magnetisatie die evenredig met H toeneemt en een constante magnetisatie. Volgens de voorgestelde interpretatie zou men dit inderdaad moeten verwachten; het constante deel der magnetisatie is te danken aan het ferromagnetische deel der stof, dat in dit veldsterktegebied verzadiging vertoont; het met H evenredige deel is afkomstig van het paramagnetisch gedeelte der stof (gedeeltelijk van de niet diagonaal elementen der momentmatrix die betrekking hebben op de verschillende deelniveau's).

We willen er nog op wijzen dat een dergelijke analyse van de magnetisatiekromme niet triviaal is. Ze is mogelijk, omdat $\partial\chi/\partial H$ afneemt met toenemende H . Het is a priori evengoed mogelijk, dat $\partial\chi/\partial H$ met H zou toenemen en dus de magnetisatiecurve een toenemende kromming zou vertoonen, waardoor deze interpretatie zou zijn uitgesloten. Helaas is alleen voor het CrCl_3 en het $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de variatie van χ sterk genoeg om de analyse met eenige nauwkeurigheid te doen. Bij de andere stoffen met afnemende χ is de variatie van χ gering, m. a. w. slechts een klein gedeelte der stof is ferromagnetisch, zoodat het constant worden van het ferromagnetisch moment slechts met een kleine nauwkeurigheid kan worden vastgesteld.

Een tweede argument kunnen we vinden in het gedrag der remanenties. Terwijl bij stoffen met $\partial\chi/\partial H > 0$ de remanenties toenemen als functie van het veld en zelfs na magnetisaties in velden van 10 en 20 kilo Gauss nog niet een constante waarde bereiken, is dit bij de bovengenoemde zouten met $\partial\chi/\partial H < 0$ heel anders. Wanneer we hiervan de remanenties meten na steeds hogere magnetiseerende velden, vinden we dat zij al spoedig een constante waarde bereiken. Dit nu moet men inderdaad verwachten met de hypothese van een gedeeltelijk ferromagnetisme, en wel zouden de remanenties in hetzelfde veldsterktegebied constant moeten worden waar het ferromagnetisch moment verzadiging vertoont.

Bij de bespreking der verschillende stoffen afzonderlijk zullen we aantonen dat dit inderdaad het geval is. Ook is het nu begrijpelijk dat het ferromagnetisch deel der magnetisatie op dezelfde manier van de temperatuur afhangt als de remanenties, zooals dit bij enkele zouten gevonden is.

Voor de stoffen waarbij $\partial\chi/\partial H > 0$ is, kunnen we natuurlijk niet

van het moment een ferromagnetisch deel afsplitsen dat verzadiging vertoont. Verminderen we in dit geval de experimenteel gevonden magnetisatie met $\chi_0 H$ waarin χ_0 de aanvangssusceptibiliteit is, dan krijgt men magnetisatiewaarden, die steeds met het veld blijven toenemen en dus geen verzadiging vertoonen. Hoewel nu met minder recht, zullen we dit deel der magnetisatie toch ferromagnetisch noemen en wel omdat dit deel weer op geheel dezelfde manier van de veldsterkte afhangt als de corresponderende remanenties. In tegenstelling namelijk met de stoffen met afnemende susceptibiliteit bereiken hier de remanenties niet een constante waarde, maar blijven, ook bij gebruik van hoge magnetiserende velden, steeds toenemen (fig. 7, Hoofdstuk II). Deze eigenschap, die alleen bij de stoffen met toenemende susceptibiliteit ($\partial\chi/\partial H > 0$) werd gevonden, wijst dus nog eens op het verband dat er bestaat tusschen de remanentie en de afwijking $\Delta\sigma$ van de lineariteit. Dit ferromagnetisch moment $\Delta\sigma$ is zelfs bij 29000 Gauss bij 14,6° K nog niet verzadigd, zoodat we dus te doen hebben met magnetisch zeer harde stoffen. Behalve in de analogie tusschen de veldafhankelijkheid van remanenties en het ferromagnetisch deel van het moment vinden we nog een verder argument voor deze opvatting in de buitengewoon hoge coërcitiefkrachten die bij deze stoffen optreden. Deze nemen voor toenemende remanenties toe en men moet verwachten dat ze voor de grootste remanenties van de orde van 10000 Gauss of hooger zijn. De coërcitiefkrachten voor de zg. thermomagnetische remanenties zijn nog veel hooger. Met de ons ter beschikking staande magneet konden ze zelfs niet geschat worden. We hebben bij de stoffen met $\partial\chi/\partial H > 0$ dus te doen met een buitengewoon groote magnetische hardheid. Over de mogelijke oorzaken hiervan zal in § 7 iets gezegd worden.

Het is duidelijk, dat bij deze interpretatie de bovengenoemde omstandigheden die tegen een gewoon ferromagnetisme pleiten, nl. de paramagnetische grootte der magnetisaties en de afwezigheid van verzadiging geen moeilijkheid meer vormen. Ook het reeds genoemde feit, dat de remanenties steeds zeer klein zijn vindt nu zijn natuurlijke verklaring.

Bij de stoffen met $\partial\chi/\partial H < 0$ is er geen reden om bij het partieel optredende ferromagnetische moment van afwijkende eigenschappen te spreken. Het aantal ionen dat eraan meedoet bepaalt de betrekkelijk geringe grootte der optredende magnetisaties, en

het erop gesuperponeerde paramagnetisme maakt dat het zout geen gewone verzaadiging vertoont.

Bij de stoffen met $\partial\chi/H > 0$ is er echter wel reden om naar bijzondere omstandigheden te zoeken. De abnormaal groote hardheid en ook de remanenties die in deze gevallen zooveel kleiner zijn dan de ferromagnetische momenten, geven hier aanleiding tot beschouwingen die voortbouwen op de ideeën van BLOCH¹⁾ betreffende het magnetisatieproces.

Slechts in een enkel geval kunnen we de calorische gegevens als een toetsing voor onze opvatting gebruiken. Reeds SCHUBNIKOW stelde vast dat de temperatuur van het maximum dezelfde was als die waarbij de remanenties nul worden in de gevallen van CrCl_3 en CoCl_2 . Hierdoor is het dus wel zeer waarschijnlijk, dat deze extra soortelijke warmte verband houdt met het optreden van het partieele ferromagnetisme. De experimenteele waarde van het surplus aan energie ΔE (door integratie van c_p verkregen) is steeds eenige keeren kleiner dan het bedrag

$$3. \frac{j}{j+1} \cdot \frac{k \theta}{2}$$

dat men volgens de eenvoudige theorie van WEISS zou verwachten voor een grammolecuul der stof. Ook deze omstandigheid spreekt dus voor een ferromagnetisme dat slechts een gedeelte van de stof zou betreffen. Het is hier de plaats om er nog eens uitdrukkelijk op te wijzen, dat de genoemde argumenten voor de hier geopperde verklaring der anomalieën niet voldoende dwingend zijn om andere interpretaties met zekerheid uit te kunnen sluiten.

§ 7. *Het partieele ferromagnetisme bij de verschillende zouten.*

a) CrCl_3 .

In fig. 29 geven we de magnetisaties van dit zout verminderd met een geschikt gekozen term $\chi_p H$. De punten zijn afgeleid uit de in hoofdstuk II genoemde metingen van WOLTJER en van ons. De met het veld evenredige term $\chi_p H$ is zoo gekozen, dat het na de aftrekking overblijvende deel $\Delta\sigma$ der magnetisatie constant wordt in het gebied van de hooge velden. Dat dit mogelijk is bewijst de figuur en vormt een eerste argument voor het partieele ferromagnetisme. De grootte χ_p neemt bij dalende temperatuur

¹⁾ F. BLOCH, Z. Phys. 74, 295, 1932.

toe en stelt een gewone paramagnetische susceptibiliteit voor, afkomstig van de ionen die niet aan het ferromagnetische moment deelnemen. De figuur geeft slechts één kromme voor $\Delta\sigma$ bij helium-temperaturen. De andere krommen van WOLTJER in het helium-

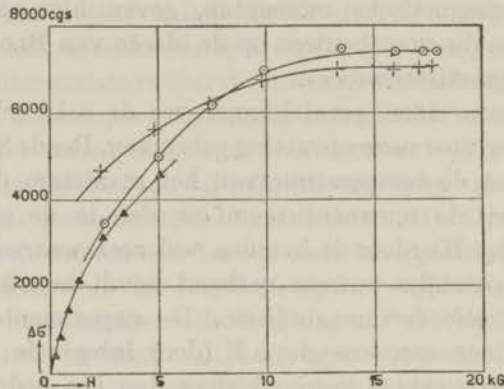


Fig. 29. De waarden van $\Delta\hat{\rho}$ volgens de metingen van WOLTJER,

- × bij $4,23^\circ \text{ K}$ $\Delta\sigma = \sigma - 0,388 H$
- bij $14,6^\circ \text{ K}$ $\Delta\sigma = \sigma - 0,213 H$,
- en volgens onze metingen
- Δ bij $14,8^\circ \text{ K}$ $\Delta\sigma = \sigma - 0,213 H$.

gebied zijn slechts zeer weinig van de gegeven kromme verschillend en werden terwille van de duidelijkheid niet geteekend. In het heliumgebied is ook χ_p zoo goed als constant.

Volgens de op blz. 114 voorgestelde interpretatie zou dus het in de figuur gegeven deel der magnetisatie van ferromagnetischen aard zijn. Dit wordt gesuggereerd door de verzadiging die voor dit zout bij velden van 12 kilo Gauss bereikt wordt. Bij dit veld is, wanneer we voor het atomaire moment drie spins aannemen de waarde van $\mu H/kT$ slechts 0,17, zoodat echte paramagnetische effecten hier nog maar nauwelijks merkbaar zouden kunnen zijn. (Zie ook blz. 107).

Een tweede argument voor deze interpretatie vinden we in het gedrag der remanenties. Wanneer $\Delta\sigma$ een ferromagnetisch moment is, dan moet men verwachten dat in velden hoger dan 10 kilo Gauss, waar dus het ferromagnetisch moment de verzadiging begint te naderen, de remanenties niet verder meer toenemen.

Dit is ook werkelijk gevonden, zooals uit fig. 22, blz. 78 blijkt. In tegenstelling met zouten als CoCl_2 bereiken hier de remanenties reeds na een magnetisatie in velden hooger dan 900 Gauss een constante waarde. De met de magnetisatie gepaard gaande irreversibele processen vinden dus uitsluitend beneden 900 Gauss plaats. In overeenstemming hiermee werd nog gevonden dat de coërcitiefkracht voor de grootste remanentie van fig. 22 ongeveer 300 Gauss was. We zien dus dat uit onze interpretatie op een natuurlijke wijze de conclusie volgt dat de coërcitiefkracht voor alle zouten, die evenals het CrCl_3 een met het veld afnemende susceptibiliteit hebben, niet zulke buitengewone hooge waarden aan kunnen nemen als voor de andere zouten zooals het CoCl_2 .

De ferromagnetische eigenschappen worden hier evenals bij de gewone ferromagnetische metalen slechts gevonden beneden een bepaalde temperatuur, die we hier ook weer Curie-temperatuur zullen noemen, en die voor het CrCl_3 bij 17°K ligt. In fig. 20 ziet men dat de remanenties snel verdwijnen wanneer de temperatuur boven 17°K stijgt. In deze figuur ziet men ook, dat bij deze zelfde temperatuur de anomalie voor de soortelijke warmte gevonden wordt, het maximum ligt bij $16,8^\circ \text{K}$. Hoewel een maximum in de soortelijke warmte op zich zelf alleen een teeken is voor het bestaan van verschillende toestanden in het algemeen van de ionen en dus bijvoorbeeld ook op een splitsing van het grondniveau der metaalionen zou kunnen wijzen, suggereert het laatste genoemde feit sterk, dat deze extra soortelijke warmte samenhangt met het optreden van den spontaan gemagnetiseerden toestand. Men moet noodzakelijk een maximum verwachten als men een gewoon ferromagnetisch moment aanneemt. Het eenige wat dit zout dan van een gewoon ferromagneticum onderscheidt is, dat men om den vorm van de magnetisatiekrommen te kunnen begrijpen moet aannemen, dat dit ferromagnetische moment slechts van een deel der magnetische ionen afkomstig is, terwijl de overige ionen een paramagnetisch moment $\chi_p H$ geven dat ook bij de hoogere velden nog evenredig met H toeneemt. Uit de CURIE-WEISS wet voor de susceptibiliteit bij hoogere temperaturen vindt men, dat het magnetisch moment kan worden toegeschreven aan drie spins per ion. We zullen aannemen, dat dit ook het moment is van de ionen die het ferromagnetisme veroorzaken. Het verzadigingsmoment zooals dat uit de magnetisatiekrommen voor $\Delta\sigma$ volgt (fig. 29), is ongeveer 7000 cgs eenh. Wanneer alle ionen eraan deel

zouden nemen zou men een waarde van 16700 egs. eenh. moeten verwachten.

Hieruit volgt dus, dat ongeveer 40% van het totale aantal ionen aan dit ferromagnetisme deel neemt. We kunnen dit nu met de calorische gegevens confronteeren: Volgens de eenvoudige theorie waarbij men met een moleculair veld volgens WEISS rekent, is de totale energie ΔE die met de vorming van de spontaan gemagnetisatie gepaard gaat gegeven door

$$\Delta E = 3 \frac{j}{j+1} \frac{R\theta}{2}.$$

(cal. per grammol). We nemen weer aan, dat de betreffende ionen een atomair moment van drie spins hebben, dus $j = 3/2$, verder is $\theta = 16,8^\circ$.

Voor het surplus van de energie berekent men dus in ons geval $0,40 \cdot 3 \cdot \frac{3/2}{5/2} \cdot \frac{2,17}{2} = 12$ cal. ongeveer. Een schatting van ΔE

kan men nu uit de soortelijke-warmtemetingen van TRAPEZNIKOWA en SCHUBNIKOW maken. Men vindt dan voor ΔE 10 cal. De magnetische resultaten zijn dus vrij goed in overeenstemming met de calorische gegevens, wanneer men een partieel ferromagnetisme aanneemt en met een atomair moment van drie spins per ion rekent. De schatting van ΔE uit de kromme voor de soortelijke warmte is echter tamelijk onzeker, omdat men hierbij een extrapolatie van de normale soortelijke warmte moet maken.

Bij een nadere beschouwing van de magnetisatiekrommen moeten we nog twee opmerkingen maken: Ten eerste, dat het blijkens fig. 29 reeds bij $14,6^\circ \text{K}$, dus dicht beneden het Curie-punt toch al mogelijk is de „ware” verzadiging te bereiken, en ten tweede, dat deze verzadigingswaarde bij $14,6^\circ \text{K}$ zeer weinig verschilt van die bij helium temperaturen.

Het eerstgenoemde punt is niet wonderlijk als men bedenkt dat de Curie-temperatuur zooveel lager is en dus de „inwendige velden” zooveel kleiner zijn dan bij de gewone ferromagnetische materialen.

Terwijl dus, volgens de remanentiemetingen, het omklappen van de spontane magnetisatie der gebiedjes reeds in velden beneden 1000 Gauss voltrokken is, wordt het verdere toenemen der magnetisatie op reversibele wijze door het uitwendige magneetveld teweeg gebracht. Wel zal dus de spontane magnetisatie van elk gebiedje

bij $14,6^\circ\text{K}$ belangrijk minder dan de ware verzadigingswaarde zijn, maar in tegenstelling met het gewone ferromagnetisme kan hier het uitwendig magneetveld van 10 of 20 kilo Gauss een belangrijke vergrooting van de magnetisatie veroorzaken, zoodat de ware verzadiging op weinig na bereikt wordt.

Dat verder deze verzadigingsmagnetisatie bij $14,6^\circ\text{K}$ dezelfde waarde heeft als in het heliumgebied, zou beteekenen, dat het aantal ionen dat er toe bijdraagt, niet met de temperatuur varieert. Dit feit hangt natuurlijk ten nauwste samen met de oorzaken, die maken, dat slechts een gedeelte van het zout ferromagnetisch wordt. Het is mogelijk, dat een gedeelte van het totale aantal metaal-ionen door zijn plaats in het kristalrooster zich in een voor ferromagnetisme gunstiger toestand bevindt dan de overige metaal-ionen. We zullen hierover geen verdere veronderstellingen maken.

Zooals bij de beschrijving der experimenteele resultaten is vermeld, neemt een eenmaal aanwezige remanantie beneden 16°K uit zich zelf (d. w. z. zonder uitwendig magneetveld) toe bij verder dalende temperatuur. Bij de hier beschreven verklaring der anomalieën zou dit toenemen het gevolg zijn van het toenemen van de grootte der spontane magnetisatie der gebiedjes. De stijging der aanvangs-susceptibiliteit bij dalende temperatuur, zooals deze experimenteel gevonden is (zie fig. 20, blz. 74) wordt hiermede ook zonder meer begrijpelijk.

Wat tenslotte de magnetisatiekrommen bij temperaturen boven 17°K betreft, kunnen we zeggen, dat de hierbij optredende afname der susceptibiliteit, die bij $20,4^\circ\text{K}$ voor een veld van 5000 Gauss 7% bedraagt, eenvoudig het gevolg is van het inwendige veld, dat hier reeds merkbaar wordt. Volgens de gewone rekening met een inwendig WEISS-veld $\left(H_i \propto \frac{\theta}{C}\sigma\right)$ vindt men bijvoorbeeld in ons geval, met een Curie-temperatuur $\theta = 16,8^\circ$ en een Curie-constante $C = 1,63$, dat dit bij een uitwendig veld van 5000 Gauss ongeveer 40000 Gauss bedraagt en bij het hoogste door WOLTJER gebruikte veld van 20000 Gauss ruim 100000 Gauss. Hierdoor wordt het begrijpelijk dat, hoewel bij deze temperatuur nog geen ferromagnetisme optreedt, het inwendige veld toch reeds een kromming in de magnetisatie curve kan veroorzaken; de waarden van $\mu H/kT$ worden resp. 0,52 en 1,2.

Behalve de hier besproken mogelijkheid om de magnetisatiekrommen quantitatief te interpreteren, kan men ook nog andere

verklaringen overwegen. In dit verband moeten we er op wijzen, dat TRAPEZNIKOWA en SCHUBNIKOW behalve het maximum bij $16,8^\circ \text{K}$ nog twee andere, lagere, maxima voor de soortelijke warmte gevonden hebben, een bij $24,5^\circ$ en een bij 33°K ongeveer. Het is mogelijk dat een van deze (of beide) maxima verbandt houdt met een splitsing van het grondniveau der chroom-ionen (voor het eerste maximum dat bij $16,8^\circ \text{K}$ ligt is dit, zooals boven is uiteengezet, waarschijnlijk niet het geval). Evenals bij het chroom-aluin dit het geval is, kunnen de elektrische velden het grondniveau nog splitsen, zoodanig dat er een toestand met impulsmoment $\pm \frac{1}{2}$ en een met impulsmoment $\pm \frac{3}{2}$ ontstaat. Over het verschil in energie dezer toestanden valt a priori niets te zeggen. Het is heel goed mogelijk dat het gelijktijdig optreden van para- en ferromagnetisme ook op de aanwezigheid van meerdere electronentoestanden wijst. Wegens de vele mogelijkheden die men hierbij zou kunnen hebben met betrekking tot het magnetisch gedrag, zullen we hier niet verder op ingaan.

b) $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$.

We hebben getracht de metingen bij heliumtemperaturen (fig. 18, tabel 21) door een formule weer te geven met een paramagnetische verzadigingsfunctie waarin een inwendig veld optreedt, op dezelfde manier als dit door Prof. BECQUEREL met succes voor het tysonite gedaan was (zie blz. 112).

In dit geval zou het atomaire magnetische moment reeds door onze metingen bij waterstoftemperaturen bepaald zijn, zoodat de coëfficiënt van het inwendige veld de eenige onbekende constante zou zijn. Voor de verzadigingsfunctie hebben we den tgh gekozen. In principe zou men op deze wijze de metingen bij alle heliumtemperaturen moeten kunnen berekenen. Het was echter niet mogelijk deze coëfficiënt zoo te kiezen dat zelfs alleen maar de metingen bij $1,526^\circ \text{K}$ voldoende nauwkeurig door de formule werden voorgesteld. Ook ging dit niet, wanneer men bovendien, met terzijdelating van de metingen bij waterstoftemperaturen en hooger, de grootte van het atomaire magnetische moment een geschikte waarde probeerde te geven. Een andere keuze voor de verzadigingsfunctie maakt niet heel veel verschil en zou waarschijnlijk een nog slechter resultaat geven. De oorzaak hiervan is, dat de experimenteel gevonden curven zoo weinig gekromd zijn bij de hoge velden.

Het is echter wel mogelijk dat men in dit geval tot een bevredigende voorstelling der meetresultaten komt, wanneer men aanneemt, dat er behalve een inwendig veld ook nog splitsingen van het grondniveau voorkomen met energiever verschillen van enkele cm^{-1} . Zoolang nog niets bekend is over de symmetrie en de intensiteit der kristalvelden schijnt het nutteloos deze mogelijkheid nader te discussieeren.

De anomalieën zijn bij dit zout pas voor de laagste heliumtemperaturen duidelijk aanwezig. Om beter te laten uitkomen dat de magnetisatiecurve bij hoge veldsterkten lineair verloopt geven we weer in fig. 30 de magnetisatie van dit zout (afgeleid uit fig. 18,

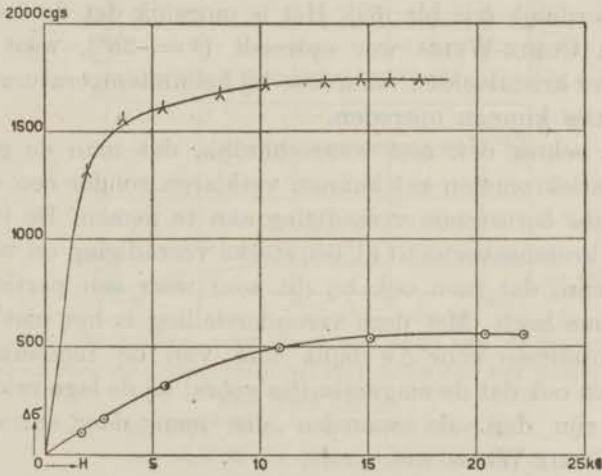


Fig. 30. De verzadigingskrommen van $\Delta\sigma$ voor $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ▲ $\Delta\sigma = \sigma - 0,0470 H$ bij $2,21^\circ \text{K}$ en voor $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ ○ $\Delta\sigma = \sigma - 0,0784 H$ bij $1,526^\circ \text{K}$.

tabel 21) verminderd met een term die evenredig met het veld is: $\sigma - 0,0784 H$. Bij deze keuze van den paramagnetischen term krijgt men, zooals uit de figuur blijkt, een magnetisatiekromme, die voor de hoge veldsterkten horizontaal wordt. Dit zou dus weer op een partieel ferromagnetisme wijzen. Gegevens over het bestaan van remanenties in het heliumgebied ontbreken echter, zoodat geen verdere argumenten voor deze opvatting bij het $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ aanwezig zijn.

c) $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

In fig. 30 geven we ook voor dit zout de magnetisatie bij $2,21^\circ \text{K}$ verminderd met een geschikt gekozen lineairen term $0,0470H$.

De kromme is afgeleid uit de gegevens van fig. 19, tabel 23.

Onze metingen voor dit zout zijn nauwkeuriger en vollediger dan die voor het titanium-zout. De metingen bij andere temperaturen in het heliumgebied geven krommen met hetzelfde verloop. Zij verschillen van de gegeven kromme slechts enkele procenten en zijn daarom terwille van de duidelijkheid niet in de figuur geteekend.

Het aantal niet gecompenseerde electronen is 4 voor het mangani-ion en volgens de susceptibiliteitsmetingen bij hogere temperaturen is alleen de resulterende spinvector voor het paramagnetisme verantwoordelijk (zie blz. 69). Het is mogelijk dat de θ die in de gevonden CURIE-WEISS wet optreedt ($\theta = -28^\circ$), wijst op een invloed der kristalvelden, waardoor bij heliumtemperaturen allerlei complicaties kunnen optreden.

Het is echter o. i. niet waarschijnlijk, dat men de gevonden magnetisatiekrommen zal kunnen verklaren zonder een op ferromagnetisme berustende verzadiging aan te nemen. De in fig. 30 gegeven kromme vertoont nl. een sterke verzadiging en we nemen daarom aan, dat men ook bij dit zout weer een partieel ferromagnetisme heeft. Met deze veronderstelling is het niet vreemd, dat de krommen voor $\Delta\sigma$ bijna niet van de temperatuur afhangen, en ook dat de magnetisaties vooral bij de lage veldsterkten groter zijn dan de waarden die men door extrapoleren van de CURIE-WEISS wet vindt.

Ook voor dit zout is een onderzoek naar het optreden van remanenties in het heliumgebied wenschelijk. Soortelijke warmtemetingen aan dit zout ontbreken ook, zoodat het niet mogelijk is om calorische gegevens met de magnetische resultaten te combineren. Het ferromagnetische deel der magnetisatie heeft een verzadigingswaarde van 1740 cgs. eenh. per grammol.; dit is dus veel minder dan 1 BOHR-magneton (5564 cgs. eenh.).

d) CoF_2 , CuF_2 en CuSO_4 .

Bij deze drie zouten neemt de susceptibiliteit af met de veldsterkte, evenals voor de drie in het voorafgaande behandelde zouten. Ook hier is het weer mogelijk een dusdanige waarde van χ_p te vinden dat de curven voor $\underline{\Delta\sigma} = \sigma - \chi_p H$ constant worden in het gebied der hoge velden. De totale vermindering van de susceptibiliteit is niet groot en dus zijn de waarden van $\Delta\sigma$ klein. Hierdoor wordt de nauwkeurigheid waarmede men het

constant worden van $\Delta\sigma$ kan vaststellen gering, zoodat in deze gevallen de analyse van de magnetisatiekrommen niet een sterk argument voor het optreden van een partieel ferromagnetisme levert.

Fig 31 geeft de verzadigingskrommen van $\Delta\sigma$ voor het CoF_2 , fig. 32

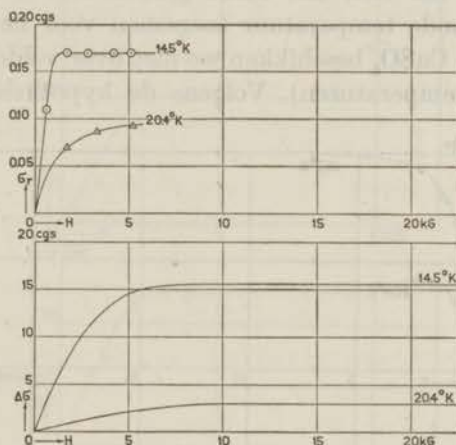


Fig. 31. De curven voor de afwijkingen van de lineariteit ($\Delta\sigma$) en voor de remanenties (σ_r) als functie van het toegepaste veld voor CoF_2 .

$$\text{bij } 20,4^\circ\text{K } \Delta\sigma = \sigma - 4,09 \cdot 10^{-2} H,$$

$$\text{bij } 14,5^\circ\text{K } \Delta\sigma = \sigma - 4,03 \cdot 10^{-2} H.$$

voor het CuF_2 en fig. 33 voor het CuSO_4 . Voor deze zouten beschikken we ook over gegevens betreffende de remanenties als functie van het maximale veld waarin de stof zich bevonden heeft. Deze krommen vindt men in dezelfde figuren boven de krommen voor $\Delta\sigma$. Men ziet dat voor deze stoffen de remanenties een constante waarde bereiken. Dit is dan ook begrijpelijk wanneer men $\Delta\sigma$ als een ferromagnetisch moment opvat. Wanneer $\Delta\sigma$ eenmaal verzadigd is, vinden geen irreversibele processen meer plaats en de remanenties zullen dus na hogere magneetvelden niet meer toenemen. Zij moeten een constante waarde bereiken in hetzelfde veldsterkte gebied waar de verzadiging voor $\Delta\sigma$ begint op te treden. Dat dit inderdaad het geval is kan men in gegeven figuren zien.

Voor een gewoon ferromagneticum vindt men dat de magnetisatiekromme bij zeer lage velden (meestal beneden 1 Gauss) eerst iets minder steil verloopt, zoodat $\chi = \sigma/H$ een maximum heeft. Voor

het CoF_2 werd experimenteel een maximum voor γ gevonden (zie blz. 55). Mogelijk heeft dit maximum dezelfde beteekenis als het bovengenoemde maximum voor een gewoon ferromagneticum.

Dat er een verband bestaat tusschen de afwijkingen van de lineariteit $\Delta\sigma$ en de remanenties σ_r wordt ook nog waarschijnlijk gemaakt door het feit, dat beide grootheden in het waterstofgebied bij dalende temperatuur toenemen voor het CoF_2 en het CuF_2 (voor het CuSO_4 beschikken we niet over voldoende gegevens bij meerdere temperaturen). Volgens de hypothese van een ge-

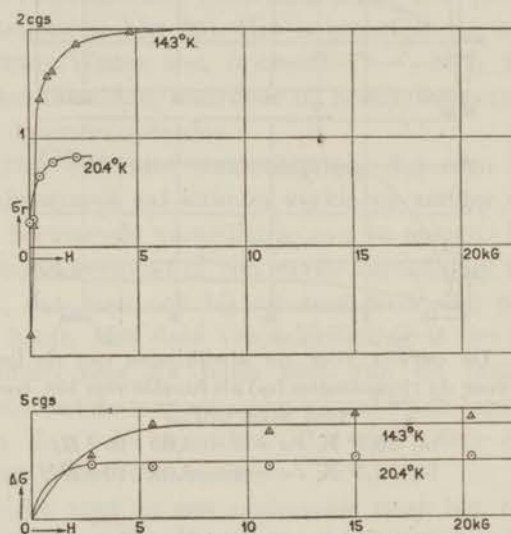


Fig. 32. De curven voor de afwijkingen van de lineariteit ($\Delta\sigma$) en voor de remanenties (σ_r) als functie van het toegepaste veld voor CuF_2 .

$$\text{bij } 20,4^\circ \text{ K } \Delta\sigma = \sigma - 34,0 \cdot 10^{-4} H.$$

$$\text{bij } 14,3^\circ \text{ K } \Delta\sigma = \sigma - 44,7 \cdot 10^{-4} H.$$

deeltelijk ferromagnetisme zou dit toenemen van $\Delta\sigma$ en σ_r veroorzaakt zijn door het normale toenemen van de spontane magnetisatie beneden het Curie-punt, zooals dit ook bij de gewone ferromagnetische metalen gevonden wordt. Het is echter in ons geval niet onmogelijk dat ook het aantal ionen dat het ferromagnetisme veroorzaakt, verandert met de temperatuur¹⁾.

Uit de gegeven curven volgt, dat de irreversibele ferromagnetische

¹⁾ Om deze en andere redenen is het gewenscht de magnetisatiekrommen van deze zouten bij heliumtemperaturen tot in hooge veldsterkten te meten.

processen zich bij betrekkelijk lage veldsterkten voltrekken. In overeenstemming hiermede is, dat de coërcitiefkrachten in ditzelfde veldsterktegebied liggen, bijv. 400 Gauss voor het CuF_2 , 1700 Gauss voor het CuSO_4 .

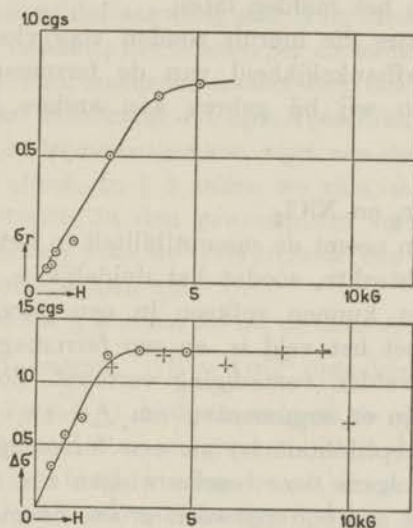


Fig. 33. De waarden voor de afwijkingen van de lineariteit ($\Delta\sigma$) en voor de remanenties (σ_r) als functie van het toegepaste veld voor CuSO_4 bij $20,4^\circ \text{K}$
 $\Delta\sigma = \sigma - 0,66 \cdot 10^{-2} \text{K}$

⊕ Metingen van DE HAAS en GORTER.
 ○ Onze metingen.

Bij het CoF_2 treedt een complicatie op. Thermomagnetische remanentie is hier in sterke mate aanwezig (zie blz. 57) en gaat gepaard met een zeer hoge coërcitiefkracht. Dit geeft den indruk dat er twee soorten irreversibele processen plaats kunnen vinden; één dat zich bij betrekkelijk lage velden afspeelt en één waarvoor zeer hoge velden nodig zijn. Men zou hierbij kunnen denken aan draaiingen van de magnetisatievector over 90 en over 180 graden. Dit is echter nog een onopgelost probleem.

Uit de bovengenoemde experimentele gegeven over het magnetisch gedrag kan men helaas geen conclusies trekken betreffende de oorzaken die maken dat er slechts een gedeeltelijk ferromagnetisme optreedt. De gevonden verzadigingswaarden voor het ferromagnetisch moment van de in deze paragraaf behandelde

zouten zijn zoo laag, dat men moet aannemen, dat slechts een klein percentage van het totale aantal atomen eraan deelneemt. Of dit samenhangt met splitsing van het grondniveau waarbij een weinig bezette toestand voor het ferromagnetisme aansprakelijk is, moeten we in het midden laten.

De consequenties die hieruit zouden voortvloeien betreffende de temperatuurafhankelijkheid van de ferromagnetische eigenschappen kunnen wij bij gebrek aan andere gegevens¹⁾ niet bespreken.

e) CoCl_2 , CoBr_2 en NiCl_2 .

Bij deze zouten neemt de susceptibiliteit in het waterstofgebied toe met de veldsterkte, zoodat het duidelijk is, dat we hier de magnetisatie niet kunnen splitsen in een paramagnetisch deel dat evenredig met het veld is, en een ferromagnetisch deel dat bij de hogere velden verzadiging vertoont. Zooals op blz. 116 uiteengezet is zijn er argumenten om $\Delta\sigma = \sigma - \chi_0 H$ (waarin χ_0 de aanvangssusceptibiliteit is) als een ferromagnetisch moment op te vatten. Volgens deze beschouwingen zou men hier dan te doen hebben met een buitengewoon groote magnetische hardheid. De irreversibele processen zouden bij het CoCl_2 bijv. pas bij velden hooger dan 1000 Gauss plaats vinden; hierdoor wordt het n.l. begrijpelijk dat men eerst remanenties vindt wanneer bij een isotherme magnetisatie het veld hooger dan 1000 Gauss is geweest en dan dat ook pas de afwijkingen van de lineaire wet $\sigma = \text{const. } H$ optreden (zie fig. 7 en fig. 9, hoofdstuk II). De remanenties hebben nog geen constante waarde bereikt wanneer het magneetveld 22 kilo Gauss is geweest. In deze velden is het magnetisatieproces dus nog steeds gedeeltelijk irreversibel. De coërcitiefkrachten bereiken waarden die naar schatting 10000 Gauss (zie blz. 44 en 46) of hooger zijn, hetgeen na het voorgaande begrijpelijk is. Zooals bij de beschrijving der experimenteele resultaten werd vastgesteld, zijn deze anomalieën eigenschappen van het CoCl_2 zelf en niet door toevallige omstandigheden zooals korrelgrootte of slecht gedefinieerde kristalstructuur veroorzaakt.

De soortelijke-warmtemetingen aan het CoCl_2 en het NiCl_2 door TRAPEZNIKOWA en SCHUBNIKOW verricht doen vermoeden, dat het optreden van een maximum in de soortelijke warmte met

¹⁾ Metingen over de soortelijke warmte dezer zouten ontbreken.

het ontstaan van de spontane magnetisatie samenhangt, omdat de remanenties verdwijnen boven die temperatuur waar ook het maximum in de soortelijke warmte gevonden is. De vorm van dit maximum lijkt ook niet op de vorm die men krijgt voor een maximum dat aan de aanwezigheid van meerdere electronen-toestanden is te danken; het is scherper en loopt steil af aan den kant der hooge temperaturen, zoodat het ook hierdoor geheel analoog is aan het maximum dat bijv. voor nikkel bij het Curie-punt gevonden is. In het algemeen wijst een dergelijke vorm op een coöperatief effect. In § 8 zullen we zien, dat er behalve de spontane magnetisatie in den gewonen zin van het woord nog andere mogelijkheden voor de interpretatie van de calorische en magnetische eigenschappen zijn.

Evenals bij het CrCl_3 kunnen we uit de calorische gegevens weer het surplus aan energie $\Delta E = \int cdT$ opmaken en vergelijken met de waarde $3j/(j+1) \cdot k\theta/2$, die volgens de eenvoudige theorie van het inwendige veld voor een grammol. zout zou moeten worden gevonden. Voor het CoCl_2 vinden we uit de soortelijke warmte metingen 10 cal^1). Uit de waarde voor θ volgt volgens de bovenstaande formule een waarde van 60 cal per grammol. We zien dus, dat het ook voor dit zout weer waarschijnlijk is dat een gedeelte van het totale aantal metaal-ionen aan het ferromagnetisme deelneemt, en wel in dit geval 15% . Ook bij het NiCl_2 vindt men een dergelijk resultaat; hier is echter de schatting van ΔE uit de calorische gegevens zeer onzeker.

De thermomagnetische remanentie van het NiCl_2 neemt af, wanneer men in afwezigheid van een magneetveld de temperatuur verder verlaagt van $20,4^\circ \text{ K}$ tot $14,3^\circ \text{ K}$. (zie blz. 62). We zien geen andere mogelijkheid deze (reversibele) temperatuurafhankelijkheid te verklaren dan door aan te nemen dat bij dalende temperatuur het aantal voor het ferromagnetisme verantwoordelijke ionen afneemt. Dit kan bijvoorbeeld geschieden doordat er voor de nikkel-ionen nog een toestand met lagere energie bestaat, waarin de wisselwerking geen ferromagnetisme veroorzaakt. Bij dalende temperatuur zou dan een aantal nikkel-ionen uit den „ferromagnetischen” toestand in dezen anderen toestand overgaan. Het optreden

¹⁾ Hierbij is aangenomen dat $j = 4\frac{1}{2}$ is. Deze onderstelling is waarschijnlijk niet juist, maar dit heeft weinig invloed op het resultaat. Voor θ is $24,9^\circ$ genomen.

van meerdere electronentoestanden maakt echter een discussie van de temperatuurafhankelijkheid der anomalieën onmogelijk, zoolang men niet beschikt over nadere gegevens betreffende deze niveau's, aangezien dan zoowel de aantallen ionen als de grootte der spontane magnetisatie en de magnetische hardheid met de temperatuur kunnen veranderen.

§ 8. *De oorzaken van een abnormaal groote hardheid.*

Volgens de tegenwoordig algemeen aangenomen beschouwingen van BLOCH bestaan de irreversibele processen bij een magnetisatie niet uit het omklappen van de magnetisatie vector van een spontaan gemagnetiseerd gebied, maar uit een onomkeerbare verplaatsing van de grens tusschen verschillende gebieden. Deze opvatting heeft tot zeer bevredigende resultaten geleid bij de verklaring van talrijke experimenteele feiten.

Wanneer er geen uitwendig veld is, wordt de ligging van de grensoppervlakken bepaald door de onregelmatigheden van het kristal. Zij verlopen dan zoo, dat de energie die voornamelijk een oppervlakte-energie is, minimaal wordt. Deze energie is gevoelig voor variaties in de afstanden en de ligging der metaal-ionen, en wordt bepaald door \sqrt{JK} , waarin J de austausch-integraal is en K de anisotropieconstante. De grensovergang tusschen twee gebieden vindt plaats in een laag waarvan de dikte δ ongeveer gegeven wordt door $\delta = a\sqrt{J/K}$, waarin a de atoomafstand is.

Vergeleken met de ferromagnetische metalen zijn de Curiepunten van de anhydrische zouten zeer laag, de waarde van J is ongeveer een factor 50 kleiner. Over de anisotropie is niets bekend, omdat metingen aan éénkristallen tot nu toe ontbreken. Men kan echter verwachten dat voor de cobalt- en nikkel-zouten de anisotropie constante K een groote waarde heeft, omdat de metaal-ionen op een niet-symmetrische wijze door hun burens worden omgeven, in tegenstelling met de cubische ferromagnetische metalen ijzer en nikkel. Bovendien werd gevonden dat voor de cobalt- en nikkel-zouten het baanmoment nog een belangrijke bijdrage tot het magnetische moment geeft (zie blz. 36 en 59), en deze omstandigheid schijnt een groote kristal anisotropie te kunnen veroorzaken¹⁾. Dit alles in aanmerking genomen kan men verwachten dat de dikte δ

¹⁾ Vergel. de berekeningen van J. H. VAN VLECK, Phys. Rev., 52, 1178, 1937, over de anisotropie van ijzer en nikkel kristallen.

van de overgangslaag tusschen twee gebieden veel geringer zal zijn dan bij de gewone ferromagnetische materialen. Hierdoor wordt de oppervlakte-energie veel gevoeliger voor plaatselijke afwijkingen en daardoor zal de coërcitiefkracht, die een maat voor den invloed der storingen is, grootere waarden kunnen aannemen.

Een tweede mogelijke oorzaak is de volgende. Het is waarschijnlijk, dat bij deze zouten de austausch-integraal J door een kleine variatie in den onderlingen afstand der ionen, of door een fout in het kristalrooster groote negatieve waarden kan aannemen, waardoor de dipolen daar ter plaatse de neiging hebben, anti-parallel te gaan staan, en dus een grensoppervlak hier een zeer lage energie zou hebben. Hierdoor worden de grensoppervlakken sterk plaatselijk gebonden, hetgeen ook een groote coërcitiefkracht tengevolge heeft.

De resultaten aan een massief blokje CoCl_2 bewezen, dat de bij dit zout gevonden magnetische hardheid niet geweten kon worden aan het feit, dat de metingen aan een poeder zijn uitgevoerd. Tenslotte zou men nog kunnen denken dat de verdeeling der ionen, die het ferromagnetisme geven, tusschen de overige cobalt-ionen, bij deze hysteresis verschijnselen een rol speelt. Dit als analogon tot het welbekende feit, dat ijzer, dat als verontreiniging aanwezig is, een groote hardheid vertoont.

Wanneer men nu de groote magnetische hardheid van deze zouten op de bovengenoemde manier verklaren wil, waarbij het eenige verschil met het gewone ferromagnetisme een kleine waarde van δ zou zijn, is het moeilijk te begrijpen waarom de magnetisaties altijd betrekkelijk goed reproduceerbaar zijn, en ook dat de remanenties zoo klein blijven. In de volgende paragraaf zullen we een mogelijkheid onder het oog zien die beide eigenschappen begrijpelijk maakt.

§ 9. *Het model van Landau.*

Reeds in 1925 stelde LANDAU¹⁾ een interpretatie van de door WOLTJER en KAMERLINGH ONNES gevonden anomalieën voor, die verband hield met de voor deze zouten bekende kristalstructuur. Zooals reeds op blz. 40 vermeld werd, vormen deze zouten plaat-roosters. De metaal-ionen zijn hierbij te vinden in dicht bezette vlakken (de onderlinge afstand tusschen de metaal-ionen is voor

¹⁾ L. LANDAU, Phys. Z. Sow. Union, 4, 675, 1933.

het CoCl_2 3,545, voor het CoBr_2 3,685, en voor het NiCl_2 3,572 Å). Aan weerszijden van deze vlakken met metaal-ionen vindt men twee vlakken met halogeen-ionen. De onderlinge afstand tusschen de verschillende vlakken met metaal-ionen bedraagt resp. 5,8, 6,0 en 5,8 Å

LANDAU neemt nu aan, dat de austausch-wisselwerking tusschen de metaal-ionen die in één vlak liggen, aanleiding geeft tot het parallel richten der magnetische momenten, terwijl ze die van ionen die tot verschillende vlakken behooren, antiparallel wil doen staan. Hij werkte eenige formules uit, waarbij hij de genoemde wisselwerkingen als inwendige velden in rekening bracht.

Volgens zijn hypothese zouden verder beneden een bepaalde temperatuur T_c de vlakken met metaal-ionen spontaan gemagnetiseerd zijn. Door de genoemde wisselwerkingen zou echter de magnetisatievector van elk vlak anti-parallel aan die van de beide naburige vlakken zijn. Voor deze beide wisselwerkingen neemt LANDAU isotrope termen aan („cosinus koppeling”), terwijl verder de kristalanisotropie een essentiële rol speelt. Hij komt dan tot het resultaat dat boven de CURIE-temperatuur T_c (die door het optreden van de spontane magnetisatie gedefinieerd wordt) een CURIE-WEISS wet geldt met een waarde van θ die echter lager ligt dan de genoemde CURIE-temperatuur T_c . Bij deze temperatuur is daardoor de susceptibiliteit nog eindig en heeft hier een maximum.

Zooals echter door de rekeningen van OPECHOWSKI en anderen bekend is, heeft een in de CURIE-WEISS wet optredende θ weinig theoretische beteekenis. Bovendien kunnen we er zoo goed als zeker van zijn dat splitsingen van het grondniveau optreden, die de susceptibiliteit, en in het bijzonder de temperatuurafhankelijkheid hiervan, sterk beïnvloeden. Dit werd reeds voor het CoCl_2 uiteengezet (zie hoofdstuk II, blz. 105).

In dit opzicht zijn dus de berekeningen van LANDAU waarschijnlijk te sterk vereenvoudigd. Ook treden bij waterstoftemperaturen hysteresis verschijnselen op (dit was ten tijde van LANDAU's beschouwingen nog niet bekend). De irreversibele processen zullen ook sterk van de temperatuur kunnen afhangen. Om deze redenen zien we er van af om de oorspronkelijke beschouwingen van LANDAU nader te discuteeren. We willen echter aan de hand van het door LANDAU voorgestelde model het isotherme magnetisatieproces nader bespreken. Hierbij zullen we, evenals LANDAU, de onderlinge wisselwerkingen als inwendige velden in rekening brengen. Ook zullen we aannemen, dat elk vlak slechts met de beide

dichtstbij gelegen vlakken een merkbare wisselwerking heeft.

Zij μ het atomaire magnetische moment, μi_1 het gemiddelde van de magnetisatie van een bepaald vlak per ion gerekend, μi_2 dat van de beide aangrenzende vlakken en verder H_u het uitwendig magneetveld. Dank zij onze onderstelling omtrent de wisselwerkingen is het voor elk der metaal-ionen van het beschouwde vlak zoo, alsof zij zich in een magnetisch veld H bevinden, waarvan de totale sterkte gegeven wordt door $H_1 = H_u + Di_1 + Wi_2$, waarin Di_1 het inwendige veld is dat in het beschouwde vlak werkt tengevolge van de wisselwerkingen tusschen de ionen die allen in dat vlak liggen; Wi_2 stelt de actie van de beide aangrenzende vlakken op het beschouwde vlak voor.

De beide aangrenzende vlakken hebben op hun beurt aan weerszijden vlakken die door i_1 gekarakteriseerd zijn. Het totale effectieve veld H_2 voor de ionen der beide andere vlakken is evenzoo $H_2 = H_u + Di_2 + Wi_1$.

Brengen we op deze manier de verschillende wisselwerkingen in rekening dan kunnen we voor de grootheden i_1 en i_2 die onbenoemde getallen zijn, schrijven:

$$i_1 = f\left(\frac{\mu H_1}{kT}\right) = f\left(\frac{\mu H_u + \mu D i_1 + \mu W i_2}{k T}\right) \dots \dots (1)$$

$$i_2 = f\left(\frac{\mu H_2}{kT}\right) = f\left(\frac{\mu H_u + \mu D i_2 + \mu W i_1}{k T}\right) \dots \dots (2)$$

Hierin is f een gewone paramagnetische verzadigingsfunctie, bijv. voor het geval van één spin per ion een tgh.

De totale macroscopische magnetisatie σ wordt:

$$\sigma = N\mu/2. (i_1 + i_2).$$

Dergelijke formules werden reeds door BITTER¹⁾ gegeven bij een discussie over anti-ferromagnetisme en het gedrag van ferromagnetische legeringen.

In de gevallen waarin de wisselwerkingen van een ion met elk zijner burens dezelfde is (dus bijv. voor kristalroosters als dat van NaCl) is $D = W$, men krijgt dan de gewone formules van de theorie van WEISS voor het ferromagnetisme bij een positieve waarde dezer coëfficiënten. En ook wanneer D en W ongelijk, maar nog beide positief zijn, maakt dat geen groot verschil. Uit de formules volgt dan een gewone spontane magne-

¹⁾ F. BITTER, Phys. Rev. 54, 79, 1938.

tisatie beneden een temperatuur T_c die gegeven wordt door $kT_c = \mu (D + W)$.

In overeenstemming met het model van LANDAU zullen we nu aannemen dat voor de genoemde halogeniden $D > 0$ en $W < 0$ is. Dat D en W verschillend zijn ligt voor de hand, wegens het verschil in onderlingen afstand tusschen ionen die in het zelfde vlak en ionen die in verschillende vlakken liggen.

Om de magnetisatie te berekenen moet men de simultane vergelijkingen (1) en (2) voor i_1 en i_2 oplossen. Voor een gegeven functie f gaat de numerieke berekening gemakkelijk met succesieve benaderingen. Hieruit blijkt dan het volgende:

Wanneer er geen uitwendig magneetveld aanwezig is ($H_u = 0$) heeft men altijd een oplossing met $i_1 = i_2 = 0$. Beneden een bepaalde temperatuur echter, die gegeven wordt door $\mu (D - W)/k$ is deze toestand met $i_1 = i_2 = 0$ niet stabiel. Er zijn dan nog twee stabiele oplossingen met spontane magnetisatie nl. een met $i_1 = i_2 \neq 0$ en een met $i_1 = -i_2 \neq 0$. De laatste oplossing heeft voor $W < 0$ de laagste energie. Zij karkarakteriseert een toestand waarbij in elk vlak spontane magnetisatie bestaat, gelijk en tegengesteld van richting aan die van de twee naburige vlakken. De macroscopische magnetisatie van een groot aantal vlakken is dus nul. Het ontstaan van dezen geordenden toestand gaat gepaard met een soortelijke warmte, op de zelfde manier als dit bij het gewone ferromagnetisme het geval is. In het bijzonder zou men wat de vorm van het maximum betreft moeten verwachten dat dit scherp is en steil afloopt aan den kant der hooge temperaturen. Dit is inderdaad voor het CoCl_2 het geval; het maximum heeft dezen vorm en niet dien van een SCHOTTKY soortelijke warmte.

De magnetisaties μi_1 en μi_2 zijn vlak beneden het Curie-punt klein en nemen bij dalende temperatuur toe op de zelfde wijze als in de theorie van WEISS voor de gewone spontane magnetisatie. Ver beneden het CURIE-punt is elk vlak verzadigd, $i_1 = 1$, $i_2 = -1$ (of omgekeerd).

Van het magnetisatieproces kunnen we nu het volgende zeggen:

In fig. 34 stellen we i_1 en $-i_2$ voor als functie van het totale veld dat op de ionen werkt. Zoolang het uitwendige veld nul is vallen dus de punten voor i_1 en $-i_2$ samen, punt A.

Brengen we nu een zwak veld aan, H_u in de richting van i_1 dan versterkt dit dus het inwendige veld van i_1 en dus wordt i_1 nog

iets grooter (punt B_1). Het inwendige veld in de beide naastbij gelegen vlakken staat in de tegengestelde richting en dit wordt dus door het uitwendige veld H_u iets verzwakt, zoodat i_2 iets vermindert (punt B_2). Door de ongelijkheid van i_1 en $-i_2$ ontstaat een kleine magnetisatie, die bepaald wordt door de helling van de kromme $f(H)$ in het punt A. Wanneer de functie $f(H)$ voor het

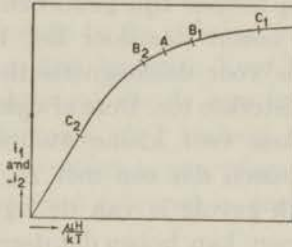


Fig. 34. De waarden i_1 en $-i_2$ als functie van het totale effectieve veld, $i = f(H)$.

beschouwde ion bekend is kan men op deze wijze gemakkelijk de aanvangssusceptibiliteit berekenen. Zoo vindt men bijv. in het geval dat deze functie een tgh. is:

$$\chi_0 = 4 \frac{N\mu^2}{kT} e^{-2(D-W)/kT}$$

voor temperaturen die niet te dicht bij het CURIE-punt liggen. Uit deze formule volgt direct dat χ_0 van paramagnetische grootte orde is, immers de factor $N\mu^2/kT$ geeft de susceptibiliteit voor het vrije ion. Dit resultaat is zeer bevredigend, aangezien het bij elke andere interpretatie, die spontane magnetisatie veronderstelt moeilijk te begrijpen is dat de gevonden aanvangssusceptibiliteiten altijd van paramagnetische grootte orde zijn, en betrekkelijk goed reproduceerbaar. Verder volgt uit de formule dat χ_0 afneemt bij dalende temperatuur. Dit is ook inderdaad gevonden juist voor de hier besproken zouten niet te dicht beneden het Curie-punt, in tegenstelling tot de andere zouten die magnetisch niet zoo hard zijn. Wegens de vele oorzaken die het temperatuurverloop van χ_0 nog kunnen beïnvloeden (blz. 99) is deze laatste overeenstemming met de metingen geen sterk argument.

Voert men het uitwendig magneetveld verder op dan bewegen de punten voor i_1 en $-i_2$ zich verder op de kromme, bijvoorbeeld naar C_1 en C_2 . Deze waarden kunnen gemakkelijk berekend worden uit de simultane vergelijkingen voor i_1 en i_2 . Uit de berekening

volgt nu dat de totale magnetisatie $\sigma = \frac{N\mu}{2}(i_1 + i_2)$ meer dan evenredig met H_u toeneemt. Dit kan men direct in de figuur zien voor het geval dat het punt A een bijna verzadigde toestand voorstelt: Dan zijn nl. de totale veldsterkten H in de punten B_1 en C_1 evenveel groter dan de oorspronkelijke waarde in A, als die in de punten B_2 en C_2 kleiner zijn geworden. Door de kromming van de functie $f(H)$ neemt daardoor het hoogte verschil B_1-B_2 , C_1-C_2 , dat een maat is voor de magnetisatie, meer dan evenredig met de uitwendige veldsterkte toe. Deze afwijking van de evenredigheid is reeds te merken voor kleine waarden van $\mu H_u/kT$. Op deze wijze kan men inzien dat een met H_u toenemende susceptibiliteit een natuurlijk gevolg is van de bij dit model gebruikte hypothesen, zoodat men kan hopen dat deze voor de zouten CoCl_2 , CoBr_2 en NiCl_2 de werkelijkheid benaderen.

Wordt het uitwendige veld nu nog verder opgevoerd dan neemt i_2 snel af. Bereikt H_u een bepaalde waarde die ongeveer gegeven wordt door $\mu H_u = |W i_1|$ dan wordt de beschreven toestand labiel; de magnetisatie i_2 neemt dan plotseling positieve waarden aan en de toestand met $i_1 = i_2$ wordt dan gerealiseerd. Dit omklappen van i_2 gebeurt dus wanneer het uitwendige veld H_u groter wordt dan het tegengesteld gerichte inwendige veld $W i_1$, dat afkomstig was van de magnetisatie i_1 . Beneden deze veldsterkte was het magnetisatieproces reversibel. Dit omklapproces zal echter, door de zelfde oorzaken als bij het gewone ferromagnetisme met hysteresis gepaard gaan, wanneer het kristalrooster plaatselijke onregelmatigheden heeft. Laat men dan het magneetveld weer afnemen dan zullen de magnetisatievectoren dezer vlakken weer terugkeeren in negatieve richting bij een veldsterkte die lager is dan die waardoor zij eerst zijn omgericht, m. a. w. er wordt een hysteresis lus beschreven die de experimenteel gevonden gedaante heeft. Het is hiermede ook duidelijk dat er pas remanenties ontstaan nadat het veld eerst een betrekkelijk hoge waarde heeft bereikt (zooals dit experimenteel gevonden is. Zie bijv. blz. 43).

In het bovenstaande was ter vereenvoudiging aangenomen dat het uitwendig magneetveld de zelfde richting als de magnetisatie vector i_1 had. Het is echter waarschijnlijk dat de vectoren i_1 en i_2 door sterke kristal-anisotropie aan bepaalde kristalrichtingen gebonden zijn (zie blz. 99), en dus bij een poeder in alle ruimtelijke richtingen zullen voorkomen. Voor het bovengenoemde

omklapproces is dan alleen de componenten van H_u in de richting van de vectoren i_1 en i_2 van belang. De andere componenten van H_u zal de vectoren i_1 en i_2 slechts over een kleine hoek draaien en daardoor een kleine reversibele magnetisatie te voorschijn roepen, die in eerste benadering evenredig met H_u is. Het is duidelijk dat voor de vlakken waarin de vectoren i een groote hoek met H_u maken een veel grooter uitwendig magneetveld noodig is voordat de componenten in de richting van de vectoren i_1 een omklap-proces te weeg kan brengen. Voor het poeder krijgen we dus een magnetisatiekromme die de som is van een groot aantal krommen met een tamelijk steil verloop in verschillende veldsterktegebieden. Het resultaat is een magnetisatiekromme die in een groot veldsterktegebied gekromd is, zooals dat ook inderdaad gevonden is.

De meeste omklap-processen zullen gedurende het afnemen van het uitwendige veld H_u weer in tegengestelde richting plaats vinden door het negatieve inwendige veld $W i_1$, dat dan weer grooter dan H_u wordt. Hierdoor is het begrijpelijk dat er slechts zeer kleine remanenties overblijven, die belangrijk kleiner zijn dan de afwijkingen van de lineariteit.

Op grond van het hier beschreven magnetisatieproces kan men tenslotte ook gemakkelijk de thermomagnetische remanenties begrijpen. Hiertoe moet men bedenken dat bij temperaturen vlak beneden het Curie-punt de magnetisaties μi_1 , en μi_2 klein zijn en dus ook de inwendige velden; het omklap-proces kan dus hier bij veel lagere uitwendige velden plaats vinden. Op deze wijze wordt dus reeds door de aanwezigheid van een klein veld bij het passeeren van het Curie-punt de toestand met evenwijdig gerichte vlakken $i_1 = i_2$ voor grootere gebieden gerealiseerd en deze blijft bij het verder afkoelen a. h. w. ingevroren. Wegens de vele complicaties die zich bij de theorie der hysteresis verschijnselen bij varierende temperatuur kunnen voordoen, zullen we van verdere beschouwingen afzien.

§ 10.

a) NiF_2 .

Voor deze stof was geen veldafhankelijkheid voor de susceptibiliteit gevonden, remanenties waren echter wel aanwezig. Deze waren ongeveer evenredig met het maximale veld (zie fig. 15 blz. 64). Dit nu suggereert dat hier toch een ferromagnetische

magnetisatie aanwezig zou zijn echter evenredig met H , zoodat zij niet van het paramagnetische moment kan worden onderscheiden. Men zou hieruit verwachten dat de susceptibiliteit bij hogere velden zal afnemen. Dit zal nog onderzocht worden.

b). De overige zouten MnF_2 , MnO , $FeCl_2$ en $MnBr_2$.

Over deze zouten valt niet veel te zeggen. Het MnF_2 en het MnO zijn blijkens de meetresultaten magnetisch zeer harde stoffen. De mogelijke oorzaken hiervan zijn in § 7 gediscuteerd. Zij vormen geen plaatroosters en de beschouwingen van § 8 zijn dus niet op hen van toepassing. De zouten $FeCl_2$ en $MnBr_2$ vormen wel plaatroosters. De magnetische eigenschappen van deze zouten zijn echter niet voldoende systematisch onderzocht om te kunnen zeggen of hun gedrag in overeenstemming is met de beschouwingen van § 8. De mangaan-verbindingen verdienen echter vermelding omdat uit de metingen blijkt dat het optreden van een veldafhankelijke susceptibiliteit blijkbaar niet noodzakelijk samengaat met het optreden van storingen tengevolge van het baanmoment; dit is namelijk nul voor den grondtoestand der mangaan-ionen.

SUMMARY.

In this dissertation we give the results of a research concerning the anomalous magnetic properties of some salts of the iron group. The problem is an old one, the first work on this subject published in 1925 being the measurements of WOLTJER and KAMERLINGH ONNES on the magnetization of CoCl_2 , NiCl_2 and CrCl_3 at low temperatures. We have extended their measurements in several directions: By means of a special apparatus, the „couple-balance” (a kind of magnetometer) we were able to make measurements of the magnetization down to very small values. With the aid of the big magnet of the KAMERLINGH ONNES laboratory we were able to measure the magnetization in high fields (up to 29 kilo Gauss). Furthermore we have examined the properties of a great number of other salts, this being possible as the adjustments necessary for the measurements with the couple balance were very simple. In 1937 SCHUBNIKOW and SHALYT reported that small remanences were observed in the cases of the above mentioned chlorides after magnetization in high fields at hydrogen temperatures. We have also made a systematic study of these remanences as a function of the maximum field applied and of the temperature. They were found to exist in those cases for which also a field-dependent susceptibility had been observed.

Before giving a survey of the experimental results and their interpretation we want to describe briefly the principle features of the couple-balance. The apparatus is shown in fig. 1, p. 7. The essential part of it is a small, thinwalled galalith tube. This tube is 3 cm. long, its axis is vertical. It carries two sets of horizontal windings on its ends, each with an area of $362,2 \text{ cm}^2$. The measurements are made with the aid of a homogeneous, horizontal field. If a current flows through both coils in opposite directions, equal and opposite couples are generated in the coils, so that the total

couple on the coil-system is zero. The paramagnetic substance can be moved in a vertical direction along the axis of the tube, without touching it. It is attached to the long central glass tube and can be brought in the desired position near the upper or lower coil.

By the presence of the magnetized substance the field ceases to be homogeneous. In other words the substance generates a couple on the coils because of its magnetization. When its position is near the upper coil, the couple due to the magnetic field on this coil is increased by the action of the substance and becomes greater than the couple on the lower coil. The tube carrying the two coils can swing about a horizontal axis. For this purpose two small silicon points are attached to it, as shown in fig. 1b.

The small rotations caused by the above mentioned action of the substance can be observed with the aid of a mirror, which is coupled mechanically to the coil-system by a thin copper wire. The action of the magnetized substance can be measured in several ways. For the measurements on the anhydrous salts we exclusively applied the following method: A shunt is applied to the coil in which the substance is placed. Consequently the current in this coil is decreased and by varying the shunt resistance it is possible to decrease the total couple on the upper coil by the same amount by which it was first increased through the action of the substance. In this way it is possible to compensate the couple caused by the substance. It can easily be seen that, when the magnetization of the substance is proportional to the field strength, the resistance necessary for the compensation is the same for all field strengths. Therefore, it is clear, that by means of this method small variations of χ with H can easily be detected and no exact calibration of H is necessary for this.

In chapter I we give a more detailed description and show that no errors arise from the facts that the magnetic field is not exactly homogeneous and that the coils have not exactly the same area. Both effects are eliminated by taking the mean value of the two shunts necessary to compensate the action of the substance in the two positions of maximum action near the upper and lower coil. As long as the shunt-ratio remains smaller than 1:10 (which was always the case) no corrections are necessary except for the small thermal dilatation of the coils for temperatures of liquid nitrogen and higher. With this apparatus a magnetization of $5 \cdot 10^{-4}$ cgs unit.,

per gram could easily be detected, so that it was possible to investigate the magnetic properties of the anhydrous salts down to low field strengths (100 or 50 Gauss) and to detect small remanences after switching off the field.

The results of earlier work and our measurements may be resumed as follows:

At hydrogen temperatures the susceptibilities of a number of salts appear to be dependent on the field strength. They increase with H for CoCl_2 , CoBr_2 , NiCl_2 , MnF_2 and MnO . They decrease with H for CrCl_3 , CuSO_4 , CuF_2 and CoF_2 .

The susceptibilities of $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were independent of H at hydrogen temperatures but in liquid helium they showed an anomalous decrease which, in our opinion, cannot be the result of ordinary paramagnetic saturation effects.

For FeCl_2 a maximum was found which shifts from 3,1 to 6,2 kilo Gauss when the temperature is lowered from $20,3^\circ$ to $14,1^\circ\text{K}$. MnBr_2 also showed a very small variation of χ with H , which was analogous to that of FeCl_2 .

Finally in the cases of FeSO_4 , CoSO_4 , NiSO_4 , MnCl_2 , MnJ_2 and MnSO_4 no anomalies have been found for temperatures down to 14°K .

Together with this field dependence of the susceptibilities, remanences occur. They are present in each case for which χ depends on H and not in the other cases. At nitrogen temperatures all the substances mentioned behave normally, i. e. the susceptibilities do not depend on the field strength and remanences are absent.

In 1935—'37 it has been found by SCHUBNIKOW and his collaborators that the specific heat of FeCl_2 , CrCl_3 , NiCl_2 and CoCl_2 shows anomalies: at low temperatures one or more maxima were found. These maxima, or at least part of them, seem to be connected with the existence of the remanences, as it was found that for CrCl_3 and CoCl_2 the main maximum in the specific heat occurred at that temperature below which the remanences manifest themselves. This seems also to be the case for the other chlorides. But here the maxima in the specific heat are found in the temperature region $20^\circ < T < 60^\circ\text{K}$, where no magnetic measurements have been made, so that it is not known whether the critical temperature for the magnetic anomaly corresponds exactly to that for the calorimetric anomaly.

Thus, there are two facts which suggest ferromagnetism for the anhydrous salts: The existence of remanences and the peak in the specific heat. But the comparison with ordinary ferromagnetism also shows marked differences. No ordinary saturation was found. Even for the salts with decreasing χ , the magnetization, $\sigma = \chi H$ does not show a tendency to become constant. The magnetization function of these salts is curved already for comparatively low field strengths (where $\mu H \ll kT$) and becomes a linear function of the field in the region of the higher fields.

Another difference with ordinary ferromagnetism is, that the magnitude of σ is always that of ordinary paramagnetic magnetizations, and also that for some substances χ increases with H .

The first part of chapter III shows that the results cannot be explained by considering the effects due to the presence of more than one level for the metal-ions. It is true that in many cases the crystalline fields can split up the lowest level into components with different magnetic moments, and that under the influence of the magnetic field the relative populations of these will change; the variation of χ with H which results from this effect, however, can only amount to a small percentage under the experimental conditions, because $\mu H \ll kT$, so that the large variations which are observed cannot be attributed to this effect.

One can also try to give an explanation of the experimental results based exclusively on mutual interactions. The anomalies are only found for the anhydrous salts, consequently it is to be expected that mutual interactions are more important here than they are for the hydrated salts. The magnetic interactions (LORENTZ polarization) are small and it is not probable that they can cause great effects in paramagnetic substances at hydrogen temperatures. The exchange interactions, however, may be large. Until now it has not been possible to give an exact theory of the influences of the exchange interactions at low temperatures. Even the existence of spontaneous magnetization for the ferromagnetic metals could not be deduced in a rigorous way from the theory.

The abnormal saturation effects observed for some salts (those with $\partial\chi/\partial H < 0$) at hydrogen temperatures would imply a positive value of the exchange integral. Though this does not of a necessity mean that at much lower temperatures ferromagnetism must be expected, yet according to the theory it seems probable that at helium temperatures a very high susceptibility would ensue.

Since this has not been found, this interpretation may not be correct. Moreover the saturation curves of these salts are of an unusual kind: for the higher fields the curves are nearly straight lines so that the experimental values of the magnetization can be represented by $\sigma = \chi_P H + \Delta\sigma$, with χ_P and $\Delta\sigma$ constants.

This has been found for all the substances with $\partial\chi/\partial H < 0$. This fact suggests a superposition of a paramagnetic moment $\chi_P H$ and a ferromagnetic moment $\Delta\sigma$ which shows saturation in high fields. In chapter III we show that it is possible to find a value χ_P of such a nature, that the remaining part $\Delta\sigma$ of the magnetization shows a saturation curve of ferromagnetic character (figs. 29, 30, 31, 32 end 33). The remanences of these substances support this interpretation. They reach a constant value for those field strengths in which the curves for $\Delta\sigma$ approach saturation. Both σ_r and $\Delta\sigma$ increase when the temperature is lowered.

The caloric data seem to be consistent with this partial ferromagnetism. Assuming $j = 3/2$ for CrCl_3 , the $\Delta\sigma$ -values indicate that 40% of the metal ions would be in the ferromagnetic state. The caloric measurements yield 33%; the agreement is, therefore, satisfactory.

The behaviour of the salts for which $\partial\chi/\partial H > 0$ is quite different. However, it can also be understood from the conception of a partial ferromagnetism, by assuming that the ferromagnetic part of the magnetization of these substances is magnetically very hard. An argument for this is again indicated by the behaviour of the remanences: For these salts the remanences do not reach a constant value, but increase even when very high magnetic fields have been applied. The coercitive forces of these substances are very high. They are much higher than the maximum field which was available for these measurements and will probably reach values of the order of 10 kilo Gauss. In connection with the modern ideas concerning the ferromagnetic magnetization process we could show that in the case of substances with very low Curie-points, such as the anhydrous salts, there may be several causes for an extreme high magnetic hardness.

However, the small and reproducible susceptibilities and the fact that the remanences are so much smaller than the ferromagnetic moments estimated from the deviations of proportionality suggest that this partial ferromagnetism is in some respects different from ordinary ferromagnetism. In the year 1933 LANDAU

suggested an interpretation of the anomalies found by WOLTJER and KAMERLINGH ONNES. He made use of some assumptions concerning the exchange interactions which were suggested by the crystal structure of these chlorides. It is well known that these salts have a layer structure, so that the metal ions are found in parallel planes. LANDAU supposes that the exchange forces between the ions are such that below a certain temperature each plane is magnetized spontaneously though the different planes are magnetized in alternating directions. His calculations concerning the susceptibilities as a function of T are too much simplified, in our opinion.

We could, however, show that the properties of the model suggested by LANDAU concerning the isothermal magnetization process are exactly those which have been found experimentally for CoCl_2 , CoBr_2 and NiCl_2 . From this model the above mentioned facts follow quite naturally. This, and more details, can be found in chapter III, § 8. Finally the results obtained with FeCl_2 and MnBr_2 are also consistent with the conception of a partial ferromagnetism.

STELLINGEN

STELLINGEN

STELLINGEN

I.

In verband met de resultaten van recente metingen over de magnetische anisotropie van $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ is het van belang om ook dergelijke metingen bij temperaturen van vloeibaar helium aan dit zout te verrichten.

K. S. KRISHNAN, A. MOOKHERJI and A. BOSE, *Phil. Trans. roy. Soc.*, **238**, 125, 1939.

II.

Het is te verwachten dat de diamagnetische susceptibiliteit van benzol in gastoestand zal afhangen van de temperatuur.

III.

Het is van belang na te gaan in hoe sterke mate de omzetting van ortho- in parawaterstof in een waterstoffliquefactor plaats vindt; in verband hiermede dient de mogelijkheid te worden overwogen deze omzetting te versnellen in het hooge-druk gedeelte met behulp van een katalysator.

IV.

Het is aannemelijk dat het bij elk in de waarschijnlijkheidsrekening voorkomend probleem mogelijk zal zijn een dusdanige keuze van even-waarschijnlijke gevallen te doen, dat de klassieke definitie van de waarschijnlijkheid (LAPLACE) toegepast kan worden met een aan het experiment beantwoordend resultaat. Dit is bijvoorbeeld het geval bij het probleem, dat in een recente discussie van JEFFREYS en CAMPBELL genoemd wordt.

Nature **143**, 242 en 601, 1939.

V.

Bij het meten van het DE HAAS-EINSTEIN effect aan paramagnetische zouten is het van voordeel om hiervoor een staafje van eenige mm. diameter te kiezen en niet een zoo dun mogelijk staafje, zooals dat door SUCKSMITH gedaan is.

W. SUCKSMITH, Proc. roy. Soc. 128, 276, 1930.

VI.

Bij het meten van kleine wisselspanningen van acoustische frequenties is het in sommige gevallen van groot voordeel, gebruik te maken van een op resonantie ingestelde vacuum-electrometer met ingespannen draad.

VII.

De wijze waarop de uitdrukking $-\oint IdH$ voor de hysteresewarmte bij een magnetisatie-cyclus wordt afgeleid is dikwijls zeer onbevredigend. Ook is het verband met de onomkeerbare processen, die bij de magnetisatie van een ferromagneticum plaats vinden, zeer weinig duidelijk.

VIII.

Uit het feit dat de invloed der warmtebeweging op de ontaarding van de niveau's van magnetische ionen zoo weinig in de susceptibiliteit tot uiting komt, mag men niet concludeeren dat dit ook het geval zal zijn met den invloed van een blijvende vervorming van het kristalrooster.

IX.

Het is wenschelijk de magnetostrictie van kristallen van MnAs en dergelijke verbindingen te meten.

X.

Bij de theoretische berekening van magnetonengetallen voor stoffen waarin een sterke onderlinge wisselwerking tusschen de magnetische ionen bestaat, moet men den invloed der thermische uitzetting in overweging nemen.

