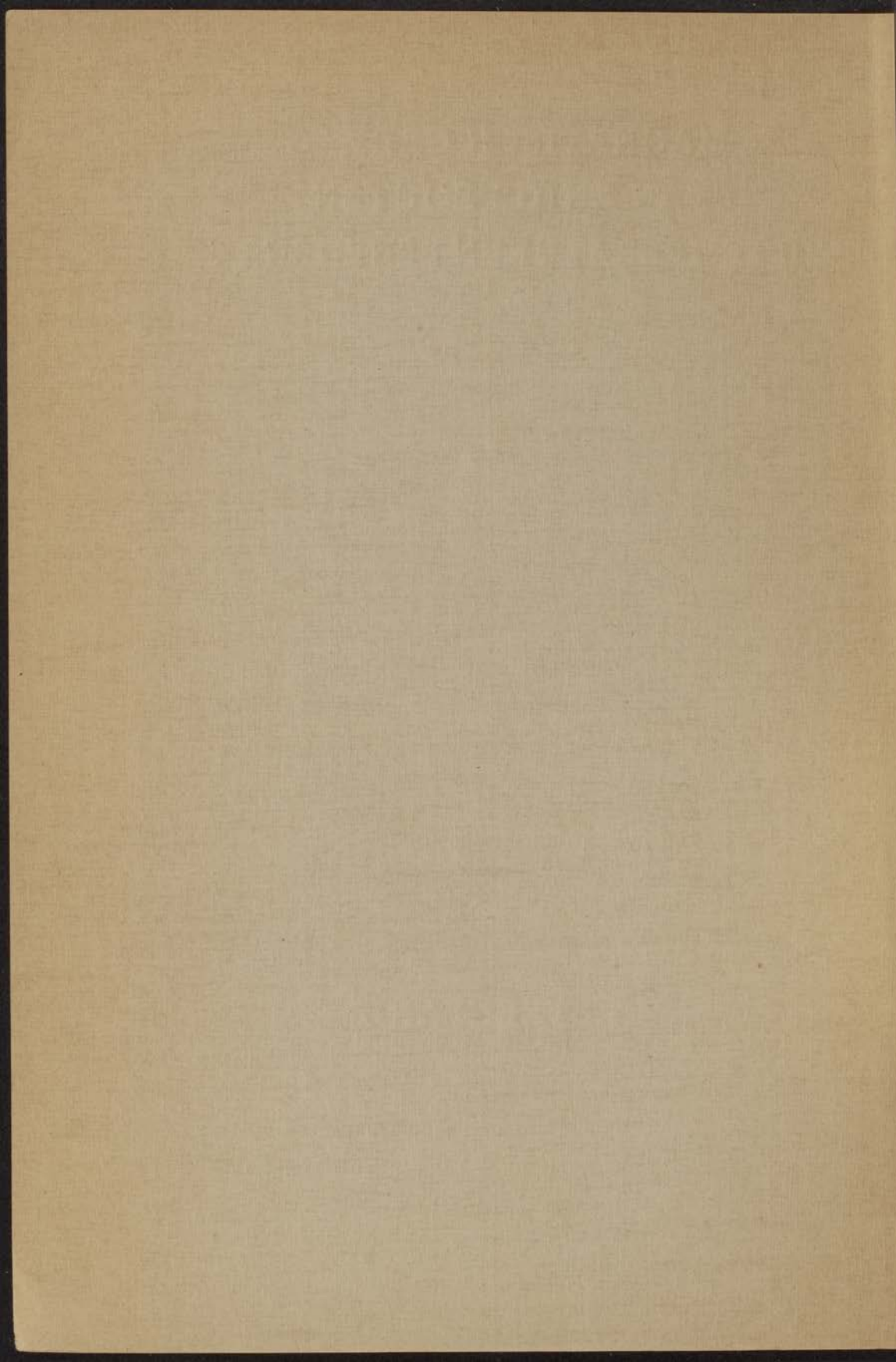


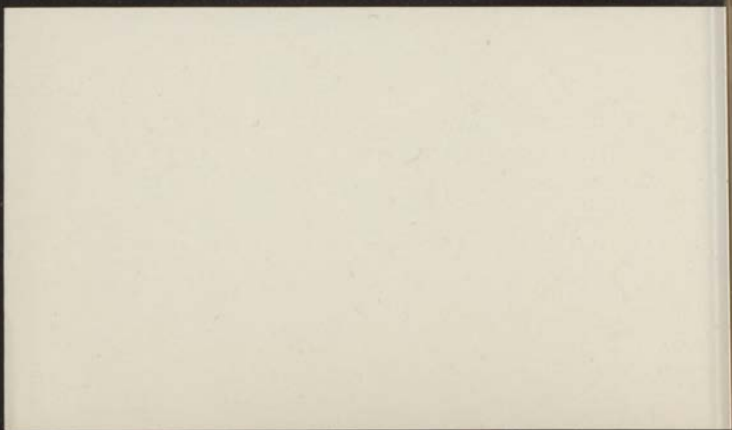
145
153

MAGNETISCH GEDRAG
VAN ENIGE ZOUTEN
BIJ TEMPERATUREN BENEDEN 1°K

M. J. STEENLAND



NA AFLOOP VAN DE PROMOTIE
RECEPTIE
IN HET UNIVERSITEITSGEBOUW



MAGNETISCH GEDRAG VAN ENIGE ZOUTEN
BIJ TEMPERATUREN BENEDEN 1°K

DRUK BOSCH - UTRECHT

MAGNETISCH GEDRAG
VAN ENIGE ZOUTEN
BIJ TEMPERATUREN BENEDEN 1 °K

MAGNETIC BEHAVIOUR
OF SOME SALTS
AT TEMPERATURES BELOW 1 °K
WITH A SUMMARY IN ENGLISH

PROEFSCHRIFT

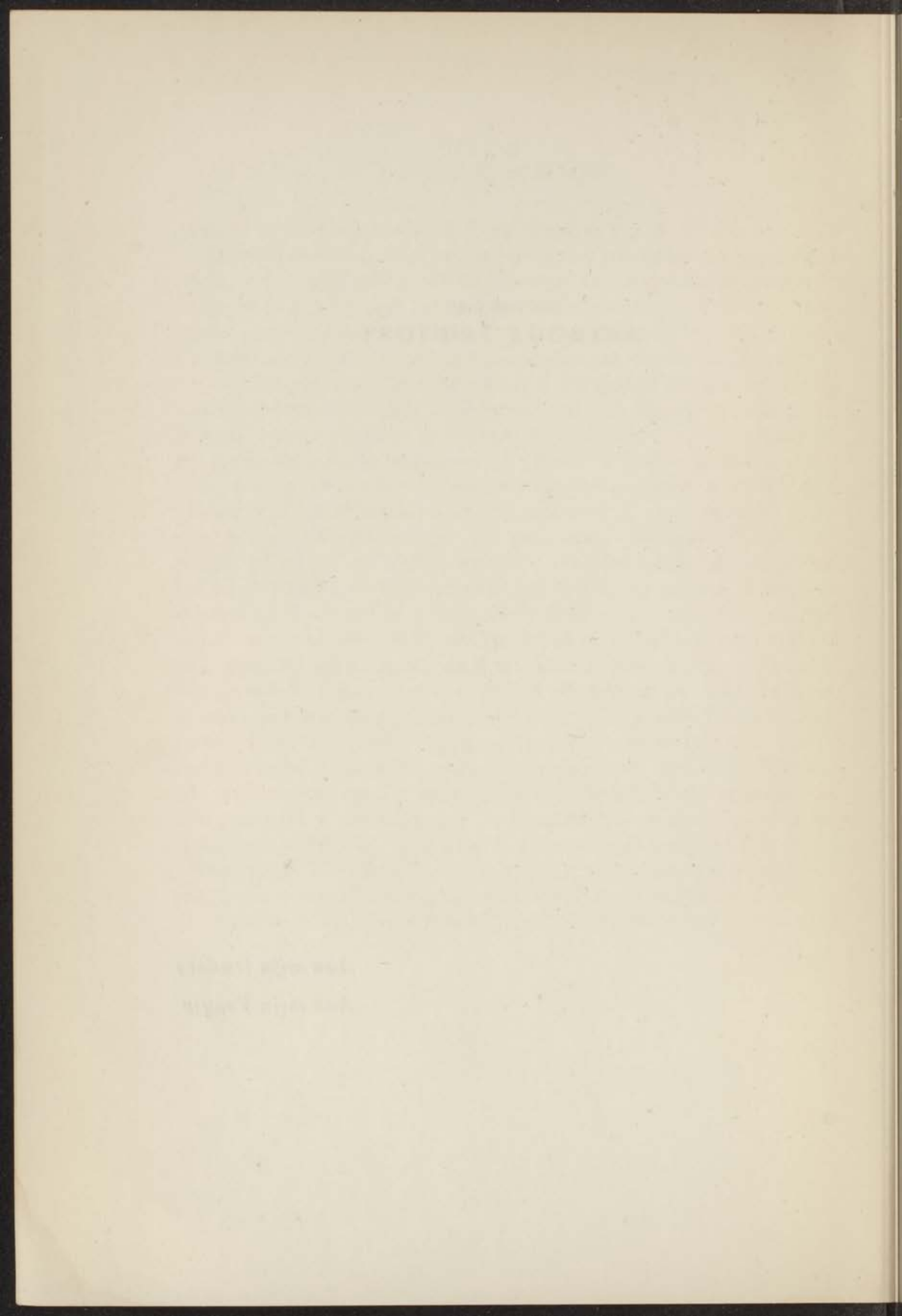
TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN,
OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS
DR J. J. L. DUYVENDAK, HOOGLERAAR
IN DE FACULTEIT DER
LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP
WOENSDAG 3 DECEMBER 1952
TE 14 UUR
DOOR

MARTINUS JAN STEENLAND
GEBOREN TE MIDDELBURG
IN 1918

V. A. KRAMERS
RIJSWIJK (Z.-H.)

PROMOTOR:
PROF. DR C. J. GORTER

Aan mijn Ouders
Aan mijn Vrouw



VOORWOORD

Teneinde te voldoen aan de wens van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde volgt hieronder een kort overzicht van mijn academische studie.

Geboren op 30 September 1918 te Middelburg ving ik in 1936 de studie in de wis- en natuurkunde te Leiden aan. In 1939 deed ik kandidaats-examen, letter A. Hierna volgde ik de colleges voor kandidaten en werkte ik op het Kamerlingh Onnes Laboratorium in de afdeling van Prof. Dr W.J.de Haas onder leiding van Prof. Dr H.B.G.Casimir, tot de Universiteit in November 1940 door de bezetter werd gesloten. Toen in 1941 ook de mogelijkheid om tentamens en examens af te leggen verviel, vond ik terstond aan de Vrije Universiteit te Amsterdam alle medewerking om mijn doctorale studie zonder onderbreking te kunnen voortzetten. Met erkentelijkheid moge ik de gunstige regeling vermelden, volgens welke Prof. Dr H.A.Kramers examinator voor de theoretische natuurkunde bleef. In Leiden had ik reeds een tentamen bij Prof. Dr W.van der Woude afgelegd, in Amsterdam deed ik nog tentamen bij Prof. Dr J.Haantjes, bij Prof. Dr J.F.Koksma en bij Prof. Dr G.J.Sizoo. In October 1942 legde ik het doctorale examen natuurkunde met bijvakken wiskunde en mechanica af en keerde ik als assistent naar het Kamerlingh Onnes Laboratorium terug. Het was wijlen Prof. Dr E.C.Wiersma, die mij met stimulerend enthousiasme inwijdde in het onderzoek van de paramagnetische zouten bij zeer lage temperaturen. Na de bevrijding verrichtte ik onder leiding van Prof. Dr W.J.de Haas o.a. enkele onderzoekingen op het gebied van de elektrische geleiding en de warmtegeleiding bij lage temperaturen. In Januari 1948 kreeg ik als hoofdassistent in de rang van wetenschappelijk ambtenaar de leiding over het natuurkundig practicum. Sinds September 1948 werkte ik onder leiding van Prof. Dr C.J.Gorter en in nauwe samenwerking met Dr D.de Klerk. Uit deze laatste periode dateert verreweg het grootste deel van de resultaten, die in dit proefschrift zijn neergelegd.

FOUR WORDS

The first of these words is "I". It is the most common word in the English language, and it is also the most important. It is the word that we use to refer to ourselves, and it is the word that we use to express our thoughts and feelings. It is the word that we use to identify ourselves, and it is the word that we use to distinguish ourselves from others. It is the word that we use to assert our individuality, and it is the word that we use to claim our rights and responsibilities. It is the word that we use to express our love and affection, and it is the word that we use to show our respect and admiration. It is the word that we use to express our gratitude, and it is the word that we use to show our appreciation. It is the word that we use to express our hope and faith, and it is the word that we use to show our confidence. It is the word that we use to express our courage and strength, and it is the word that we use to show our determination. It is the word that we use to express our joy and happiness, and it is the word that we use to show our contentment. It is the word that we use to express our sorrow and pain, and it is the word that we use to show our vulnerability. It is the word that we use to express our anger and frustration, and it is the word that we use to show our defiance. It is the word that we use to express our fear and anxiety, and it is the word that we use to show our uncertainty. It is the word that we use to express our love and compassion, and it is the word that we use to show our empathy. It is the word that we use to express our respect and honor, and it is the word that we use to show our dignity. It is the word that we use to express our pride and honor, and it is the word that we use to show our self-respect. It is the word that we use to express our loyalty and devotion, and it is the word that we use to show our commitment. It is the word that we use to express our honesty and integrity, and it is the word that we use to show our trustworthiness. It is the word that we use to express our kindness and generosity, and it is the word that we use to show our goodwill. It is the word that we use to express our patience and tolerance, and it is the word that we use to show our understanding. It is the word that we use to express our forgiveness and mercy, and it is the word that we use to show our compassion. It is the word that we use to express our love and grace, and it is the word that we use to show our kindness. It is the word that we use to express our hope and faith, and it is the word that we use to show our confidence. It is the word that we use to express our courage and strength, and it is the word that we use to show our determination. It is the word that we use to express our joy and happiness, and it is the word that we use to show our contentment. It is the word that we use to express our sorrow and pain, and it is the word that we use to show our vulnerability. It is the word that we use to express our anger and frustration, and it is the word that we use to show our defiance. It is the word that we use to express our fear and anxiety, and it is the word that we use to show our uncertainty. It is the word that we use to express our love and compassion, and it is the word that we use to show our empathy. It is the word that we use to express our respect and honor, and it is the word that we use to show our dignity. It is the word that we use to express our pride and honor, and it is the word that we use to show our self-respect. It is the word that we use to express our loyalty and devotion, and it is the word that we use to show our commitment. It is the word that we use to express our honesty and integrity, and it is the word that we use to show our trustworthiness. It is the word that we use to express our kindness and generosity, and it is the word that we use to show our goodwill. It is the word that we use to express our patience and tolerance, and it is the word that we use to show our understanding. It is the word that we use to express our forgiveness and mercy, and it is the word that we use to show our compassion. It is the word that we use to express our love and grace, and it is the word that we use to show our kindness.

INHOUD

HOOFDSTUK I INLEIDING

| | | |
|--|------|---|
| § 1 Doel van het onderzoek | pag. | 1 |
| § 2 Methode van de adiabatische demagnetisatie | | 1 |
| § 3 De afwijkingen van de wet van CURIE en het bepalen van de thermodynamische temperatuur | | 3 |
| § 4 De homogeniteit van de temperatuur | | 7 |

HOOFDSTUK II DE MEETOPSTELLING EN DE MEETMETHODEN

| | |
|---|----|
| § 1 De cryostaat | 10 |
| § 2 Principe van de meetmethode. Constructie van de wederkerige inducties | 12 |
| § 3 De ballistische meetmethode | 14 |
| § 4 De wisselstroombrugmethode | 19 |
| § 5 Vergelijking van de ballistische en de wisselstroommeetmethode | 22 |
| § 6 De calibratie bij heliumtemperaturen | 23 |
| § 7 Het verdere verloop van een meting | 25 |

HOOFDSTUK III RESULTATEN VAN DE METINGEN

| | |
|--|----|
| § 1 Overzicht van de onderzochte zouten en de verrichte metingen | 28 |
| § 2 Chroomkaliumaluin | 31 |
| § 3 IJzerammoniumaluin | 46 |
| § 4 Verdund chroomkaliumaluin | 59 |
| § 5 Mangaanammoniumtuttonzout | 63 |
| § 6 Koperkaliumtuttonzout | 68 |

HOOFDSTUK IV INTERPRETATIE VAN DE MEETRESULTATEN

| | |
|--|----|
| § 1 Algemene discussie. Voordelen van metingen aan een massief praeparaat | 73 |
| § 2 Beschouwing van de zouten afzonderlijk. Resultaten van andere onderzoekers | 78 |
| § 3 De anhydrische zouten en oxyden van de ijzergroep | 82 |
| § 4 Theorieën over de onderlinge wisselwerkingen | 84 |
| § 5 Nadere discussie van de metingen | 88 |

INDEX

CONTENTS

| | |
|----|---|
| 1 | Introduction |
| 2 | Chapter I. The History of the Institution |
| 3 | Chapter II. The Constitution and Organization |
| 4 | Chapter III. The Administration |
| 5 | Chapter IV. The Financial Statement |
| 6 | Chapter V. The Educational Work |
| 7 | Chapter VI. The Social Work |
| 8 | Chapter VII. The Physical Plant |
| 9 | Chapter VIII. The Future of the Institution |
| 10 | Appendix A. The Constitution |
| 11 | Appendix B. The By-Laws |
| 12 | Appendix C. The Financial Statement |
| 13 | Appendix D. The Educational Work |
| 14 | Appendix E. The Social Work |
| 15 | Appendix F. The Physical Plant |
| 16 | Appendix G. The Future of the Institution |
| 17 | Index |

HOOFDSTUK I

INLEIDING

§ 1 DOEL VAN HET ONDERZOEK

In 1936 publiceerden KURTI, LAÍNÉ, ROLLIN en SIMON^{1, 2} de resultaten van hun magnetische metingen aan ijzerammoniumaluin bij temperaturen ver beneden 1 °K. Zij vonden, dat het ijzeraluin bij de laagste temperaturen, die zij door adiabatische demagnetisatie konden bereiken, hysteresisverschijnselen vertoonde, terwijl bovendien in hetzelfde temperatuurgebied de magnetische susceptibiliteit een maximum als functie van de temperatuur te zien gaf. Als temperatuur, beneden welke hysteresis optrad, – we zullen deze voortaan het curiepunt noemen – vonden zij 0.03 °K.

Ook een aantal andere paramagnetische zouten bleek na adiabatische demagnetisatie bovengenoemde verschijnselen te vertonen.

In 1937 ontdekten COOKE en HULL³, dat ijzeraluin bij temperaturen tussen 0.035 °K en 0.11 °K in magnetische wisselvelden van frequentie 328 en 455 Hz een opwarming vertoonde. De energieabsorptie bleek evenredig te zijn met het kwadraat van de frequentie van het wisselveld, zodat hij aan een relaxatieverschijnsel werd toegeschreven. SHIRE en BARKLA⁴ publiceerden in 1939 soortgelijke metingen – eveneens aan ijzeraluin – voor een groter aantal frequenties (tussen 75 en 400 Hz) en verkregen als resultaat, dat de energieabsorptie door het zout evenredig met de eerste macht van de frequentie toenam. Dit zou op een hysteresisverschijnsel kunnen wijzen. Er werd echter geen remanent magnetisch moment gevonden, het temperatuurgebied waarin de metingen werden uitgevoerd lag ook boven het door SIMON c.s. gevonden curiepunt.

Het doel van de onderzoeken, die in dit proefschrift worden beschreven, was het verzamelen van meer en nauwkeuriger gegevens aangaande bovengenoemde verschijnselen in de hoop, dat men hieruit zou kunnen concluderen van welke aard de wisselwerkingen zijn, die tot deze verschijnselen aanleiding geven.

§ 2 METHODE VAN DE ADIABATISCHE DEMAGNETISATIE

Voor het bereiken van de temperaturen ver beneden 1 °K moet gebruik gemaakt worden van de methode van de adiabatische demagnetisatie.

Deze berust op het zg. magnetocalorische effect: magnetisering van een paramagnetische stof gaat met warmteontwikkeling gepaard. Schrijven wij voor een grammolecuul stof de eerste hoofdwet van de thermodynamica in de vorm: $dQ = dU + \sigma dH^*$, dan geldt volgens de tweede hoofdwet voor quasistatische processen:

$$TdS = (\partial U/\partial T)_H dT + T(\partial\sigma/\partial T)_H dH \dots \dots (1)$$

Voor een adiabatisch proces geldt dus:

$$dT = -T \frac{(\partial\sigma/\partial T)_H}{(\partial U/\partial T)_H} dH.$$

Daar $(\partial U/\partial T)_H$ - de soortelijke warmte in een constant uitwendig veld - positief is en $(\partial\sigma/\partial T)_H$ meestal negatief is, veroorzaakt een magnetisatie gewoonlijk dus een temperatuurstijging.

Bij de methode van de adiabatische demagnetisatie wordt nu de stof, die wij willen afkoelen, eerst gemagnetiseerd, terwijl hij zich in warmtecontact met een bad van vloeibaar helium van ongeveer 1 °K bevindt. Dit warmtecontact wordt verbroken, waarna het uitwendige magnetische veld wordt uitgeschakeld. Wil men aldus flinke temperatuurdaalingen bereiken, dan moet men stoffen uitkiezen, waarvoor $-(\partial\sigma/\partial T)_H$ bij heliumtemperaturen nog groot is. Deze stoffen vindt men o.a. onder de paramagnetische zouten van de ijzergroep, indien de magnetische ionen een oneven aantal electronen bezitten en in het kristalrooster plaatsen bezetten, die voldoende ver uiteenliggen (van de orde van 10 Å), zodat zij zich practisch vrij kunnen oriënteren in een uitwendig magnetisch veld. Aan deze eisen voldoen de aluinen, met als algemene formule $M^{+++}L^+(SO_4^{--})_2 \cdot 12H_2O$, en de tuttonzouten, met als algemene formule $M^{++}(L^+)_2(SO_4^{--})_2 \cdot 6H_2O$, waarbij M^{+++} en M^{++} paramagnetische ionen van de ijzergroep zijn, terwijl L^+ een eenwaardig kation als K^+ , NH_4^+ is. Het waren dan ook deze zouten, die voor bovengenoemde onderzoekingen werden gebruikt. Bij heliumtemperaturen voldoet hun magnetisch dipoolmoment in een veld H aan:

$$\sigma = Nsg\beta B_s(sg\beta H/kT) \dots \dots \dots (2)$$

*) Hierin is: $\vec{\sigma}$: magnetisch dipoolmoment per grammolecuul.

\vec{H} : uitwendig veld, d.w.z. het veld, dat ter plaatse zou heersen, als het praeparat niet aanwezig was. Aangenomen is, dat $\vec{\sigma}$ en \vec{H} dezelfde richting hebben.

waarin: N : aantal magnetische ionen per grammolecuul,
 s : spinquantumgetal *),
 β : bohrmagneton,
 k : constante van Boltzmann,

$B_s(x)$: een zg. brillouinfunctie,

$$B_s(x) = \frac{2s+1}{2s} \coth \frac{2s+1}{2s} x - \frac{1}{2s} \coth \frac{x}{2s},$$

g : effectieve splitsingsfactor.

Hieruit volgt, dat hun magnetisme in hoofdzaak moet worden toegeschreven aan de electronenspins, terwijl het baanimpulsmoment geblokkeerd is. Als de spins volmaakt vrij waren, zou $g = 2$ zijn, in de practijk is g niet precies gelijk aan 2 ten gevolge van een bijdrage van het niet volledig geblokkeerde baanmoment.

Als $sg\beta H/kT \ll 1$ kan men als benadering schrijven:

$\sigma = N s(s+1) g^2 \beta^2 H/3kT$. Definiëren we de magnetische susceptibiliteit χ als σ/H , dan geldt dus voor kleine velden H :

$\chi = N s(s+1) g^2 \beta^2/3kT$, in overeenstemming met de wet van CURIE.

De coëfficiënt $Ns(s+1)g^2\beta^2/3k$ noemt men de curieconstante C . Is deze C eenmaal bekend, dan kan dus uit een meting van de susceptibiliteit de temperatuur worden afgeleid. Deze aldus bepaalde temperatuur noemt men wel de magnetische temperatuur, T^* . Ook in het temperatuurgebied, waar de wet van CURIE niet volledig meer geldt, is T^* nog zeer bruikbaar als 'thermometrische parameter'.

§ 3 DE AFWIJINGEN VAN DE WET VAN CURIE

EN HET BEPALEN VAN DE THERMODYNAMISCHE TEMPERATUUR

De wet van CURIE verliest zijn geldigheid bij die temperaturen, waarbij kT van dezelfde orde van grootte wordt als de energiesplitsingen veroorzaakt door de wisselwerking van de electronenspins met hun omgeving. Deze wisselwerking kan hier van vierlei aard zijn:

1) elk magnetisch ion bevindt zich in een inhomogeen electricch veld, veroorzaakt door zijn omgeving en dus in de eerste plaats door de octaëder van kristalwatermoleculen, waardoor het omringd wordt.

2) het ion ondervindt een magnetische dipoolwisselwerking met naburige magnetische ionen.

*) In afwijking van hetgeen gebruikelijk is, wordt hier voor het resulterende spinquantumgetal kleine letter s geschreven om verwarring met het entropiesymbool, S , te voorkomen.

3) in vele gevallen blijkt de wisselwerking tussen de magnetische ionen groter te zijn dan men volgens 2 zou verwachten. Men schrijft dit toe aan het optreden van een plaatsruilwisselwerking tussen de ionen ondanks hun betrekkelijk grote afstanden.

4) indien de ionen een kern met magnetisch moment ongelijk nul bezitten, treedt een koppeling op tussen het kernmoment en het magnetische moment van de electronen, die tot het ion behoren.

De eerste wisselwerking, een soort sterkeffect, veroorzaakt de reeds eerder genoemde blokkering van het baanmoment. Er blijft echter een kleine invloed van het baanmoment over, waardoor de $(2s + 1)$ -voudige ontaarding van de baanniveaux geheel of ten dele kan worden opgeheven. Als $s > \frac{1}{2}$ is, worden de niveaux in het algemeen al zonder uitwendig magnetisch veld gesplitst. Deze splitsingen zijn hier van de orde van 0.1 cm^{-1} . Wel blijft volgens het theorema van KRAMERS⁶ bij ionen met een oneven aantal electronen elk niveau minstens tweevoudig ontaard.

Over de invloed van de magnetische wisselwerkingen zal in hoofdstuk IV uitvoerig worden gesproken. Hier zij slechts vermeld, dat de niveauverbredingen veroorzaakt door de magnetische wisselwerkingen in de door ons onderzochte zouten over het algemeen kleiner zijn dan de elektrische splitsingen.

De vierde wisselwerking staat bekend als de zg. hyperfijnstructuur. Een kern met spinquantumgetal I kan $2I + 1$ verschillende oriëntaties innemen in het veld van de omringende electronen. Dientengevolge wordt een electronenniveau in maximaal $2I + 1$ componenten gesplitst. De totale splitsing is vaak van de orde van grootte van 0.01 — 0.1 cm^{-1} .

Bovengenoemde wisselwerkingen zijn er de oorzaak van, dat de susceptibiliteit bij zeer lage temperaturen niet langer de wet van CURIE volgt en stellen daarmee tevens een grens aan de door adiabatische demagnetisatie te bereiken temperaturen. Anderzijds veroorzaken ze een vergroting van de soortelijke warmte, zodat een praeparaat gedurende langere tijd op de bereikte temperatuur kan worden gehouden.

Het blijkt, dat de susceptibiliteit bij zeer lage temperaturen een maximum bereikt en zelfs bij verder dalende temperatuur weer afneemt, terwijl hij dan tevens afhankelijk wordt van de grootte van het meetveld. Zouden wij in dit gebied de magnetische temperatuur, T^* , als voorlopige maat voor de werkelijke temperatuur, T , handhaven, dan zou T^* niet alleen sterk van T verschillen, maar er zou zelfs geen éénéénduidig verband bestaan tussen T en T^* . Elke andere gemakkelijk te meten grootte die nog wel sterk van T afhangt en in éénéénduidig verband er

mee staat is beter geschikt als thermometrische parameter. Zulke groot-heden zijn nu gelukkig gemakkelijk te vinden. Juist in het gebied waar de susceptibiliteit zijn maximum bereikt beginnen de reeds eerder genoemde wisselstroomverliezen en de hysteresisverschijnselen op te treden. De wisselstroomverliezen zijn een gevolg van de aanwezigheid van een phase-verschil tussen het uitwendige magnetische veld en het magnetische mo-ment van het zout. Men kan ze het best beschrijven door een complexe susceptibiliteit in te voeren: $\chi = \chi' - i\chi''$. Is het zout in een wisselveld geplaatst, dan wordt de per secunde door het zout geabsorbeerde energie gegeven door $\frac{1}{2}H_0^2 \omega \chi''$, als H_0 en ω respectievelijk amplitude en hoek-frequentie van het wisselveld zijn. De grootheid χ'' neemt nu sterk toe met dalende temperatuur in het gebied waar χ' een maximum vertoont en kan daar dus zeer geschikt als thermometrische parameter dienen.

In hetzelfde gebied vertoonden de onderzochte aluinen goed meetbare hysteresisverschijnselen. Als maat hiervoor kan dienen de breedte van de lus die doorlopen wordt, als een klein uitwendig veld eerst van $-H$ tot $+H$ toeneemt en dan weer tot $-H$ afneemt. Deze breedte bleek in alle gevallen tot de laagste temperaturen een gevoelige thermometrische parameter te zijn, hij bleef toenemen, als de temperatuur afnam, en re-produceerde goed.

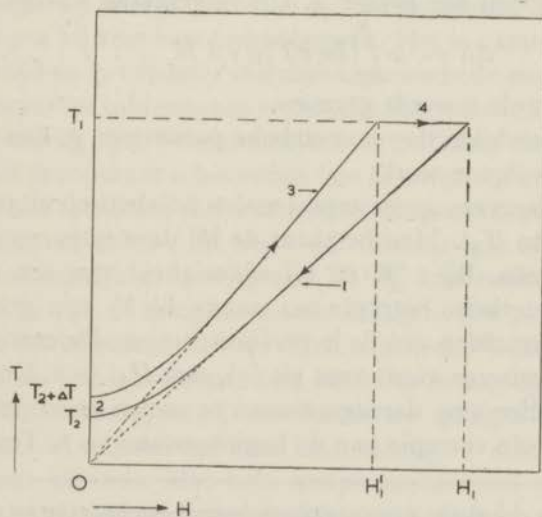


Fig. 1 Bepaling van de thermodynamische temperatuur

De bepaling van de thermodynamische temperatuur is nu gebaseerd op de toepassing van de tweede hoofdwet van de thermodynamica op een kringproces, gevormd door (zie fig. 1):

1) adiabatiese demagnetisatie, bv. tot veld 0, waarbij de vooralsnog onbekende temperatuur T_2 wordt bereikt:

toestand $T_1, H_1 \rightarrow$ toestand $T_2, 0$ (entropie blijft constant: S_1),

2) toevoer van een kleine hoeveelheid warmte, ΔQ , zodat:
toestand $T_2, 0 \rightarrow$ toestand $T_2 + \Delta T, 0$ (entropie neemt toe met ΔS),

3) adiabatiese magnetisatie tot de oorspronkelijke temperatuur T_1 is bereikt:

toestand $T_2 + \Delta T, 0 \rightarrow$ toestand T_1, H_1' ,

4) isotherme magnetisatie tot het oorspronkelijke veld H_1 :
toestand $T_1, H_1' \rightarrow$ toestand T_1, H_1 (afgegeven warmte: ΔQ_1 ; entropie neemt af met ΔS).⁷

Nu geldt:

$$\Delta Q / \bar{T}_2 = \Delta Q_1 / T_1 = \Delta S \dots \dots \dots (3)$$

\bar{T}_2 is een temperatuur tussen T_2 en $T_2 + \Delta T$, zodanig dat

$$\int_{S_1}^{S_1 + \Delta S} T dS = \bar{T}_2 \Delta S. \text{ Kiest men } \Delta Q \text{ zo klein, dat } \Delta T \text{ te verwaarlozen is t.o.v.}$$

T_2 , dan kan men dus T_2 berekenen door ΔQ te meten en ΔS te bepalen. ΔS is te berekenen voor het proces 4. Uit vergelijking 1 volgt namelijk:

$$\Delta S = - \int_{H_1'}^{H_1} (\partial \sigma / \partial T)_{H, T_1} dH \dots \dots \dots (4)$$

waarin σ door formule 2 wordt gegeven.

Kent men een geschikte thermometrische parameter, p , dan gaat men in de practijk als volgt te werk:

Men demagnetiseert een groot aantal malen adiabatisch uitgaande van verschillende H_1 (en T_1). Men berekent de bij deze uitgangstoestanden behorende entropieën. Bij 1 °K en bij afwezigheid van een uitwendig veld bezit de magnetische entropie ten naaste bij *) zijn grenswaarde $R \ln(2s + 1)$, als we afzien van de hyperfijnstructuur. De entropiedaling bij isotherm magnetiseren vindt men uit (4), met $H_1' = 0$. Door telkens de waarde van p direct na demagnetiseren te meten verkrijgt men dus het verband tussen de entropie van de begintoestand en p . Teneinde het

*) De magnetische en electriche wisselwerkingen leveren een bijdrage tot de entropie, die is voor te stellen door $-\frac{1}{2}(a/T^2)R$, waarbij a van de orde van grootte van 0.01 (°K)² is. Deze bijdrage is bij 1 °K dus vrijwel te verwaarlozen. De entropie van het kristalrooster is bij 1 °K ook zeer gering, ongeveer $10^{-4} R$.

verband tussen entropie en thermodynamische temperatuur te vinden voert men na demagnetisatie een kleine bekende hoeveelheid warmte ΔQ toe en meet de waarden van p vóór en ná de warmtetoevoer. Deze bepalen de verandering van de entropie, ΔS . De bereikte thermodynamische temperatuur volgt nu uit (3).

Het toevoeren van een bekende hoeveelheid warmte kan in het gebied waar relaxatie- en hysteresisverschijnselen optreden bijzonder eenvoudig geschieden door:

- a) het zout in een magnetisch wisselveld te plaatsen en χ'' te meten.
- b) het zout een bekend aantal hysteresislussen te laten doorlopen, terwijl het oppervlak van één lus apart wordt gemeten. In hoofdstuk III wordt op één en ander nader ingegaan. Het voordeel van beide methoden van warmtetoevoer is, dat de warmte direct wordt toegevoerd aan het spinsysteem van het zout, dat ook de grootste warmtecapaciteit bezit. Bovendien is het van voordeel, dat, indien temperatuurverschillen in het praeparaat gaan optreden, de meeste warmte wordt ontwikkeld op de koudste plek, zodat inhomogeen worden van de temperatuur wordt tegengewerkt.

§ 4 DE HOMOGENITEIT VAN DE TEMPERATUUR

Hiermee zijn wij terecht gekomen op een probleem, dat inhaerent is aan alle metingen bij zeer lage temperaturen. Het is namelijk onvermijdelijk, dat enige tijd na het tijdstip van demagnetisatie de temperatuurverdeling in het praeparaat inhomogeen wordt. De thermische isolatie van het zout kan niet volledig zijn. Voornamelijk door geleiding van het glazen voetje, waarop het praeparaat is bevestigd (zie II), stroomt voortdurend warmte naar het zout toe. Daar het warmtegeleidingsvermogen van paramagnetische zouten beneden 1 °K zeer snel afneemt met afnemende temperatuur (waarschijnlijk evenredig met $T^{3,8,9}$), kan men zich het volgende beeld maken van de temperatuurverdeling in het praeparaat enige tijd nadat het tot bijvoorbeeld 0.01 °K is afgekoeld¹⁰. Het grootste deel (in het algemeen het inwendige) van het zout is nog op de oorspronkelijk bereikte temperatuur, terwijl een fractie α – gelegen in de buurt van de plaats waar de warmte het zout binnendringt – zich al op veel hogere temperatuur bevindt. Het hele temperatuurverval tussen deze fractie en de rest van het praeparaat vindt plaats in een dunne grenslaag tussen beide delen. Door het warmtelek verplaatst deze grenslaag zich, zodat α groter wordt. Het is dus van het grootste belang alle metingen zo snel

mogelijk na het demagnetiseren te verrichten. Bij voorkeur bepaalt men de grootheden als functie van de tijd en tracht men door extrapolatie de waarde van de grootheid op het tijdstip van de demagnetisatie te bepalen. Doet men dit een groot aantal malen, uitgaande van verschillende beginvelden en begintemperaturen, dan verkrijgt men aldus het verband tussen de grootheid en de entropie. Is men nu in staat het verband tussen entropie en thermodynamische temperatuur vast te leggen (zie blz. 6), dan kent men de grootheid als functie van de temperatuur. Helaas, tot dusverre gelukte het nog niet het (T,S) -verband voor het gehele temperatuurgebied vast te leggen, voornamelijk ten gevolge van de moeilijkheid om een bekende hoeveelheid warmte op geschikte wijze aan het praeparaat toe te voeren. Voor het temperatuurgebied, waar de hysteresis- en relaxatieverschijnselen optreden, is dit wel mogelijk. De nauwkeurigheid van de temperatuurbepalingen is echter over het algemeen niet groot. De spreiding in T bij gegeven S is meestal ongeveer 20 %. Verschillende meetmethoden geven een nog grotere spreiding. Dientengevolge zien wij ons meestal genoodzaakt te volstaan met het verband te geven tussen een gemeten grootheid en de entropie.

Het zeer geringe warmtegeleidingsvermogen van een paramagnetisch zout bij lage temperaturen heeft bovendien tengevolge, dat het tot op heden onmogelijk is gebleken met behulp van een door demagnetisatie afgekoeld zout een andere stof tot temperaturen beneden 0.05°K af te koelen. Het is niet mogelijk een voldoende warmteoverdracht te verkrijgen. Alle in dit proefschrift beschreven metingen zijn dan ook uitgevoerd aan het door demagnetisatie afgekoelde zout zelf.

De verdere indeling van dit proefschrift is nu als volgt. In het tweede hoofdstuk worden de gebruikte meetopstellingen en meetmethoden besproken en wordt een korte beschrijving van het verloop van een meting gegeven. In het derde hoofdstuk zullen – na een algemeen overzicht van de onderzochte stoffen – voor elke stof afzonderlijk de resultaten van de metingen worden gegeven. Het vierde hoofdstuk geeft een discussie van de resultaten en een vergelijking met de metingen, die in andere laboratoria op dit gebied werden verricht. Tevens wordt nagegaan in hoeverre de gevonden verschijnselen een analogon vinden in het gedrag van anti-ferromagnetische zouten bij hogere temperaturen.

LITERATUUR

1. KÜRTI, N., LAINÉ, P., ROLLIN, B. V., SIMON, F., C.R. Acad.Sci., Paris, **202** (1936) 1576.
2. KÜRTI, N., LAINÉ, P., SIMON, F., C.R. Acad.Sci., Paris, **204** (1937) 675.
3. COOKE, A. H., HULL, R. A., Proc. Roy. Soc., London, A **162** (1937) 404.
4. SHIRE, E. S., BARKLA, H. M., Proc. Cambr. phil. Soc. **35** (1939) 327.
5. cf. KÜRTI, N., SIMON, F., Phil. Mag. (7) **26** (1938) 849.
6. KRAMERS, H. A., Proc. Kon. Akad., Amsterdam, **33** (1930) 959.
7. cf. KEESOM, W. H., J. Phys. Radium (7) **5** (1934) 373; KÜRTI, N., SIMON, F., Proc. Roy. Soc., London, A **149** (1935) 161.
8. KÜRTI, N., ROLLIN, B. V., SIMON, F., Physica **3** (1936) 266.
9. GARRETT, C. G. B., Phil. Mag. (7) **41** (1950) 621.
10. COOKE, A. H., HULL, R. A., Proc. Roy. Soc., London, A **181** (1942) 83.

DE MEETOPSTELLING EN MEETMETHODEN

Verscheidene onderdelen worden hieronder slechts terloops vermeld. Zij werden reeds uitvoerig beschreven in het proefschrift van DE KLERK¹.

§ I DE CRYOSTAAT

Opstelling van het praeparaat

Fig. 2
De cryostaat.
 $\frac{1}{4}$ van de nat.
grootte

Figuur 2 geeft een afbeelding van het inwendige van de cryostaat zoals dit de laatste tijd het beste heeft voldaan. Het geheel is van glas. Het te onderzoeken kristal staat in een dopje op een hol glazen voetje, dat over een lengte van enkele cm is uitgetrokken tot een wanddikte van 0.1 mm. Bestaat het praeparaat niet uit een enkel kristal maar uit vele kleine kristalletjes, dan wordt aan het voetje een glazen reservoir geblazen in de vorm van een bol of een ellipsoïde, waarin de kristalletjes worden gebracht. Ze worden met de hand aangestampt, de vulfactor (fractie van het volume, dat door het zout wordt ingenomen) is dan steeds ongeveer $\frac{2}{3}$.

Daar de gebruikte zouten – ijzeraluin wel in het bijzonder – gemakkelijk hun kristalwater verliezen, moet er bij het inblazen van het praeparaat ernstig voor worden gewaakt, dat het zout zelf niet warm wordt. Daartoe wordt een glazen buis van geschikte diameter eerst bij A vernauwd. Daarna wordt het praeparaat op zijn glazen voetje zo laag mogelijk in de buis gebracht, zodat het voetje bij C buiten de buis steekt. Warmteïsoleerend materiaal in de vorm van asbestkoord wordt boven het zout aangebracht, waarna de vernauwing bij B kan worden gemaakt. Na het verwijderen van het asbest kan het praeparaat op de goede hoogte worden gebracht en het voetje bij C worden vastgelast. Bij B kunnen nu de stralingsbochten, E, worden aangelast.

De contrôle of de ruimte vacuumdicht is geschiedt pas, nadat het zout op de temperatuur van vloeibare lucht is gebracht; dit eveneens om verlies van kristalwater te voorkomen.

Thermische isolatie

Een goede warmteïsolatie van het praeparaat is natuurlijk buitengewoon belangrijk. Daarom wordt het hele toestel uitwendig verzilverd. Hierdoor en door de aanwezigheid van de stralingsbochten in de pompbuis mogen wij verwachten, dat geen straling van kamertemperatuur het zout kan bereiken. Dit zou ook een zeer belangrijk warmtelek veroorzaken, daar de stralingsenergie evenredig is met T^4 . Nemen wij aan, dat slechts straling van de temperatuur van het omringende heliumbad het praeparaat bereikt, dan zou bij een oppervlak van het praeparaat van 50 cm^2 ongeveer $3 \times 10^{-3} \text{ erg/sec}$ door het zout worden geabsorbeerd, aangenomen dat het als een volkomen zwart lichaam mag worden beschouwd. Dit is te verwaarlozen bij de overige warmtelekken. In de gunstigste gevallen bedroeg het totale warmtelek 0.5 erg/sec .

Vóór het demagnetiseren wordt de binnenruimte met een vier-etappen kwikdiffusiepompe leeggepompt tot een druk van ongeveer 10^{-5} mm kwik (gemeten met een macleodmanometer, die met de ruimte boven de diffusiepompe is verbonden). KNUDSEN² berekende de moleculaire warmteoverdracht, als de accommodatiecoëfficiënt gelijk 1 is. In het geval van heliumgas is de warmteoverdracht tussen twee wanden met een oppervlak van 0 cm^2 en een temperatuurverschil van $1 \text{ }^\circ\text{K}$:

$W = 5 \cdot 10^6 \cdot p \cdot O \text{ erg/sec}$, als p de druk in mm kwik is. Zelfs indien wij rekening houden met het thermomoleculaire drukverschil, is W dus nog zeer aanzienlijk bij de druk, die met de diffusiepompe bereikt wordt. Essentieel is dan ook, dat na het demagnetiseren de gasresten snel condenseren op het praeparaat. Bij $0.3 \text{ }^\circ\text{K}$ is de maximum dampdruk van helium naar schatting $3 \cdot 10^{-10} \text{ mm kwik}$. Bereikt men dus temperaturen beneden $0.3 \text{ }^\circ\text{K}$, dan is de warmtegeleiding door gasresten te verwaarlozen. Indien 500 cm^3 heliumgas van $1 \text{ }^\circ\text{K}$ en 10^{-5} mm kwik condenseert, bedraagt de totale condensatiewarmte ongeveer 60 erg . In het algemeen zal hij kleiner zijn, hij geeft dus geen beduidende temperatuurstijging.

De warmtegeleiding door het glazen voetje geeft een derde mogelijkheid voor warmtetoevoer van buiten en deze is waarschijnlijk verreweg de belangrijkste. Nauwkeurige gegevens hierover ontbreken, maar de experimenten van COOKE en HULL³ wijzen wel uit, dat vrijwel het gehele warmtelek hieraan geweten moet worden. Sinds kort wordt dan ook een tweedelig voetje gebruikt onderbroken door een cylinder chroomaluin. Dit chroomaluin bevindt zich op een afstand van ongeveer 5 cm onder het midden van de poolschoenen, waar het veld nog ongeveer $2/3$ van het maximale veld bedraagt. Het koelt bij het demagnetiseren dus ook sterk

af en blokkeert de warmtestroom door het voetje naar het praeparaat. Door het leggen van primaire tegenspoelen kan men ervoor zorgen, dat het meetveld ter plaatse van het chroomaluin zo klein is, dat bij het meten van de magnetisatie van het praeparaat de invloed van het chroomaluin te verwaarlozen is.

Stralingsschermen

Sinds kort worden op de hoogvacuumpompleiding een of twee schermen S aangebracht, van verzilverd glas of gepolijst nieuwzilver. Zij dienen om de verdamping van het heliumbad te reduceren, doordat zij de rechtstreeks invallende straling van kamertemperatuur reflecteren. Aldus wordt de verdamping gereduceerd tot ongeveer 17 l gas van normale druk en temperatuur per uur. De reduceerpomp heeft een capaciteit van 60 m³/uur, zodat een dampdruk van 0.21 mm Hg kan worden bereikt. Hierbij behoort een temperatuur van 1.06 °K. Men moet er natuurlijk wel voor zorgen, dat de opening tussen scherm en wand van het heliumglas voldoende groot is om te voorkomen, dat een merkbaar drukverschil (d.i. ≥ 0.01 mm Hg) tussen de ruimten boven en beneden het scherm ontstaat. Daar de viscositeit van het gas bij heliumtemperatuur zeer klein is, is een opening van 1 mm rondom zeker voldoende. Is echter aan het eind van de meetdag het niveau van het helium zeer laag gekomen, dan kan de temperatuur bij het bovenste scherm zo hoog worden, dat een drukverschil van enkele honderdste mm Hg optreedt. Men moet dan de temperatuur van het zout vóór elke demagnetisatie bepalen door de susceptibiliteit te meten.

§ 2 PRINCIPE VAN DE MEETMETHODE CONSTRUCTIE VAN DE WEDERKERIGE INDUCTIES

Het magnetisch moment van het zout wordt gemeten volgens de inductiemethode die ook reeds door DE HAAS en WIERSMA⁴ werd toegepast. Om het zout worden twee spoelen gebracht, die de primaire en secundaire spoel van een wederkerige inductie, M_1 , vormen (zie figuur 3). De coëfficiënt van wederkerige inductie van deze spoelen wordt gegeven door:

$$M_1 = M_1^\circ - q \Delta\sigma/\Delta H = M_1^\circ + q \chi \dots \dots (1)$$

als σ evenredig is met H . q is een factor, waarvan de grootte gegeven wordt door de geometrie en de gebruikte eenheden. Hij wordt bepaald door bij heliumtemperaturen, waar χ als functie van T bekend is, M_1 als

functie van T te meten (zie § 6). Zijn zodoende M_1° en q eenmaal bekend, dan kan men omgekeerd uit een meting van M_1 de waarde van χ berekenen.

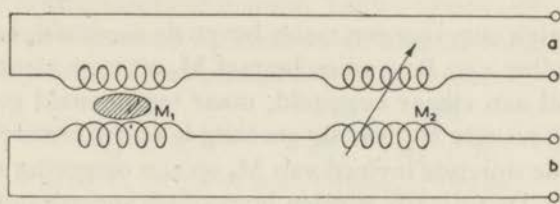


Fig. 3 Principe van de meting van de wederkerige inductie

M_2 is een geijkte continu variabele wederkerige inductie. De primaire spoelen van M_1 en M_2 zijn, evenals de secundaire spoelen, in serie geschakeld en wel zó, dat de door een verandering van de primaire stroom in de secundaire spoel van M_1 geïnduceerde spanning geheel of gedeeltelijk kan worden gecompenseerd door de spanning, die in de secundaire spoel van M_2 wordt geïnduceerd. Bij a wordt een spanningsbron aangesloten, bij b een detector. Aldus kan men kleine veranderingen van M_1 met grote nauwkeurigheid meten, indien van een gevoelige detector gebruik gemaakt wordt.

De meetspoelen

De primaire spoel van M_1 is meestal ongeveer 20 cm lang. Hij bestaat uit één laag geïsoleerd koperdraad van 0.25 mm diameter. De spoel is op het heliumglas gewikkeld en bevindt zich tijdens de metingen in vloeibare waterstof. Zijn totale weerstand is dan slechts enkele ohms. De veldsterkte bedroeg meestal ongeveer 40 O/A . De homogeniteit van het veld ter plaatse van het praeparaat is zodanig, dat de veldsterkte op de as over een afstand van 5 cm uit het midden minder dan 1 % afneemt.

De secundaire spoel van M_1 is op de buis D (fig. 2) gewikkeld (met een zeer dun blaadje papier er tussen), zodat de vulfactor van de spoel vrij groot is. Gebruikt wordt koperdraad van 0.05 mm, geëmailleerd en met zijde omgesponnen. De windingen worden met celluloselak vastgelegd. De spoel bestaat uit drie secties, het zout bevindt zich in de middelste sectie, de beide andere secties bevatten samen evenveel windingen als de middelste, maar ze zijn tegengesteld gewikkeld. Dit heeft ten gevolge, dat M_1° vrijwel nul is en dat storingen van variërende uitwendige velden

gering zijn. Het aantal windingen van de middelste sectie wordt zo groot gekozen, dat bij de grootste voorkomende χ de waarde van M_1 bijna gelijk wordt aan de maximale waarde van M_2 . Meestal is één laag voldoende.

M_2 bevindt zich ongeveer een meter boven de meettafel, zodat storende velden klein zullen zijn. Bovendien bestaat M_2 uit twee identieke spoelensystemen, parallel aan elkaar opgesteld, maar tegengesteld gewikkeld. Dit maakt, dat M_2 evenals M_1 weinig gevoelig is voor storende magnetische velden en dat de storende invloed van M_2 op zijn omgeving eveneens verminderd wordt. De primaire spoelen bestaan uit koperdraad van 0.8 mm dikte gewikkeld op porceleinen cylinders van 4 cm diameter. De windingen zijn gescheiden door 0.3 mm dik nylandraad om de capaciteiten tussen de windingen klein te houden. De secundaire spoelen zijn op celeron gewikkeld, zij zijn kort gehouden en bevinden zich op het midden van de 40 cm lange primaire spoelen. Door tienvoudig gevlochten koperdraad van 0.25 mm te gebruiken wordt bereikt, dat het oppervlak van alle windingen uit elk tiental zo gelijk mogelijk is. In totaal bestaan de spoelen uit 100×10 , 10×10 en 1×10 windingen, zodat met behulp van een decadenbank elk aantal windingen tussen 0 en 1110 is in te schakelen. Voor de honderdtallen zijn dus 100 windingen tienvoudig draad gelegd, voor de tientallen 10 windingen en voor de eenheden één winding. Het was niet mogelijk deze alle in één laag te leggen, maar er is voor gezorgd, dat voor de verschillende groepen de gemiddelde per winding omvatte flux zo goed mogelijk gelijk is. De afwijkingen bedragen voor de honderdtallen niet meer dan 0.2‰, minder dan 1‰ voor de tientallen en voor de eenheden niet meer dan 5‰. Een nadeel van het gebruik van tienvoudig draad is, dat de capaciteiten tussen de enkele draden onderling groot zijn. Hierdoor wordt een grens gesteld aan de te gebruiken meetfrequenties.

Er werd nu volgens twee methoden gemeten:

- a) de ballistische methode.
- b) de wisselstroombrugmethode.

§ 3 DE BALLISTISCHE MEETMETHODE

Bij a (fig. 3) wordt een gelijkspanning aangesloten, bij b een gevoelige galvanometer, G, die geschikt is voor ballistisch gebruik, met shunt en serieweerstand. Wil men nu de susceptibiliteit van het zout bepalen, dan commuteert men bij a de primaire stroom. Het grootste deel van de in

de secundaire spoel van M_1 geïnduceerde spanningsstoot compenseert men door een geschikt aantal secundaire windingen van M_2 in te schakelen, de grootte van het niet-gecompenseerde gedeelte bepaalt men door de ballistische uitslag van G af te lezen. Indien G een vrije slingertijd T_o en een inwendige weerstand R_g heeft en de shuntweerstand, nodig voor het aperiodiek instellen van G , gelijk aan R_s is, geldt:

$$2\alpha = F_b \int_0^{\tau} i_g dt = F_b \frac{R_s}{R_g + R_s} \int_0^{\tau} i dt = \frac{2\pi}{eT_o} F_i \frac{R_s}{R_g + R_s} \int_0^{\tau} i dt.$$

α : hoek, waarover de galvanometerspiegel draait,

F_b : ballistische gevoeligheid van G ,

F_i : stroomgevoeligheid van G ,

$\int_0^{\tau} i dt$: totale in de secundaire keten optredende stroomstoot.

Deze laatste is onafhankelijk van de gebruikte galvanometer, indien de weerstand van galvanometer met shunt te verwaarlozen is ten opzichte van de totale weerstand van de secundaire keten. Wil men een gevoelige detector hebben, dan moet men dus een galvanometer kiezen, waarvoor $F = (F_i/T_o) \cdot R_s/(R_g + R_s)$ groot is bij de gegeven ketenweerstand. Deze is 200 ohm.

De gebruikte galvanometers

Wij gebruikten onderstaande galvanometers, alle in aperiodieke toestand:

| Galvanometers | F_i rad/A | T_o sec | R_g ohm | R_s ohm | F rad/A sec |
|-----------------------------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|
| Leeds & Northrup HS(LN) | 0.8×10^6 | 25 | 12 | ∞ | 0.03×10^6 |
| Zernike c (Zc) | 2.0 | 7 | 35 | ∞ | 0.3 |
| Moll O (MO) | 0.17 | 1.3 | 55 | ∞ | 0.13 |
| Moll micro ($M\mu$) | 0.04 | 0.2 | 20 | 50 | 0.14 |

Uit dit overzicht blijkt, dat de oorspronkelijk gebruikte Leeds & Northrup galvanometer het minst geschikt was, temeer daar het bij alle metingen op snelheid aankomt. Voor visuele aflezingen met kijker en schaal is het niet mogelijk een snellere galvanometer te gebruiken dan een met $T_o = 7$ sec. De maximale uitslag wordt dan bereikt in ongeveer 1 sec. Wil men bij de aflezing nog tiende millimeters schatten, dan lukt dit bij deze snelheid nog juist voor uitslagen kleiner dan 15 cm. De Moll O- en de

micromollgalvanometer werden gebruikt met fotografische registratie. Een door een wolframbooglamp verlichte spleet wordt via de galvanometerspiegel afgebeeld op een filmstrook. Een cylinderlens vlak voor de film zorgt voor een puntvormige afbeelding. De film bevindt zich in een chassis, dat met eenparige snelheid valt, voortbewogen door zijn eigen gewicht. Aan het chassis is een zuiger gekoppeld die nauwsluitend in een oliereservoir past. Het vallende chassis beweegt dus de zuiger in het reservoir. Door een parallelle leiding met regelkraan kan de olie van het deel vóór de zuiger naar het gedeelte achter de zuiger stromen. Door de regelkraan in te stellen kan dus de snelheid van het chassis continu worden geregeld. Deze valcamera is oorspronkelijk ontworpen op het fysiologisch laboratorium voor gebruik bij de grote snaargalvanometer van EINTHOVEN. Hij werd in bruikleen afgestaan. De filmstrook is 30 cm lang en 8 cm breed. Op een strook kunnen ongeveer 400 uitslagen worden geregistreerd. De uitslagen op de film kunnen op 0.05 mm nauwkeurig worden uitgemeten. De scherpte van de lijn wordt voornamelijk bepaald door de buiging aan de galvanometerspiegel. Het spiegelkje van de micromollgalvanometer heeft in het bijzonder een kleine diameter (3 mm), diens gevolg kan de afstand camera-spiegel niet zo groot genomen worden als de afstand schaal-spiegel (ongeveer $2\frac{1}{2}$ m) bij de Zc-galvanometer.

Tenslotte bleek de snelle micromollgalvanometer toch minder geschikt voor de susceptibiliteitsmetingen bij zeer lage temperaturen. De zouten vertoonden dan zodanige relaxatieverschijnselen, dat de in de secundaire spoel van M_1 geïnduceerde spanningsstoot niet snel genoeg uitstierf, waardoor de uitslag van de galvanometer werd beïnvloed. Deze beïnvloeding is des te groter naarmate een groter deel van de in M_1 geïnduceerde spanningsstoot gecompenseerd wordt door de in M_2 geïnduceerde stoot. Is de compensatie bijna volledig, dan kan het voorkomen, dat de galvanometer eerst naar de ene kant uitslaat, zeer snel een omkeerpunt bereikt en vervolgens aan de andere kant van de nulstand een tweede omkeerpunt vertoont (hoewel de meter kritisch gedempt is). Het eerste omkeerpunt wordt bereikt in een tijd, die veel korter is dan $T_0/2\pi$, de tijd, waarin bij afwezigheid van relaxatieeffecten de galvanometer zijn maximale uitslag verkrijgt. Ook met de Zc-galvanometer waren deze dubbele uitslagen waar te nemen, als tot op enkele procenten na gecompenseerd werd. Beide uitslagen waren dan niet groter dan enkele cm, de eerste was meestal niet af te lezen. Bij de eigenlijke metingen werd het aantal compensatiewindingen altijd zo ingesteld, dat geen dubbele uitslagen werden waargenomen. Bij de metingen met de $M\mu$ -galvano-

meter ($T_0 = 0.2$ sec) traden de verschijnselen natuurlijk het sterkst op. Op de film waren beide omkeerpunten vaak zeer duidelijk waar te nemen. Uiteindelijk werd voor de susceptibiliteitsmetingen met fotografische registratie de MO-galvanometer als de meest geschikte gekozen.

Men kan berekenen wat men theoretisch moet verwachten voor het verloop van de uitslag van de galvanometer met de tijd, als het nalopen van de magnetisatie van het zout met behulp van één relaxatietijd, τ , is te beschrijven, terwijl de compenserende stoot in te verwaarlozen tijd plaats vindt. Men vindt dan een verloop, dat inderdaad een minimum en een maximum vertoont. Om een voorbeeld te geven: stel, dat de galvanometer ten gevolge van de totale stroomstoot 100 schaaldelen zou uitslaan en dat de stoot voor 90% wordt gecompenseerd. Is $\tau = 0$, dan zal de galvanometer dus nog 10 schaaldelen uitslaan. Is $\tau = 0.1 T_0/2\pi$, dan berekent men, dat de galvanometer eerst een minimum aangeeft van -14 schaaldelen en daarna een maximum van $+11.5$ schaaldelen. Zou men afgaan op het eerste omkeerpunt, dan zou men een zeer grote fout maken, kiest men het tweede omkeerpunt, dan is de fout in de totale uitslag slechts $1\frac{1}{2}\%$. Men dient dus het tweede omkeerpunt te kiezen. Hoe groter de afwijking van de volledige compensatie is, des te kleiner is het verschil tussen dit punt en het omkeerpunt bij $\tau = 0$. In het algemeen vindt men iets te grote waarden voor de uitslag, dus iets te grote magnetische momenten, bij ondercompensatie. Bij overcompensatie vindt men in het algemeen slechts één uitslag, een te laag minimum, dus te kleine magnetische momenten (voor een vergelijking met de experimenten zie III, § 2, a).

De schakeling

De schakeling voor de primaire stroom is in figuur 4 gegeven, details zijn weggelaten. Als spanningsbron wordt een accu gebruikt. Met schakelaar S_1 kan de primaire stroom ineens in- en uitgeschakeld worden. Is S_2 gesloten, dan kan de stroom ook geleidelijk in- en uitgeschakeld worden met behulp van de potentiometer R_1 . R_2 bestaat uit een drietal schuifweerstand - twee parallel, de derde hiermee in serie - waarmee de stroom op de gewenste waarde kan worden ingesteld. Staat de commutator C_1 in stand 1, dan zijn verder in de keten slechts opgenomen een Hartmann & Braun milliampèremeter met 6 shunts, A, en een serie van vijf weerstanden, die stuk voor stuk kortgesloten kunnen worden en zodanige waarden hebben, dat bij een spanning van 6 V een stroom van 100 mA in zes praktisch gelijke stappen kan worden uitgeschakeld. C_2 is een gewone commutator, a correspondeert met a in figuur 3. Door de stroom in zes stappen in te schakelen, weer in zes stappen uit te schakelen, C_2 om te zetten en de stroom nu weer stapsgewijs in en uit te schakelen, kan men het zout een hysteresislus in 24 stappen laten doorlopen. Wil men het veld continu van $-H$ tot $+H$ laten toenemen en weer tot $-H$ laten afnemen, dan wordt C_1 in stand 2 gezet, waardoor een brugschakeling in de keten wordt opgenomen. R_3 en R_4 zijn twee gelijke weerstanden, R_5 is een potentiometer, de stroom door de brug wordt door de primaire

spoelen geleid. Door het schuifcontact van R_5 heen en weer te schuiven verandert de stroom door de spoelen continu van $-I$ tot $+I$, e.o. Door het contact met de hand te bewegen kan men het zout een bekend aantal hysteresislussen laten doorlopen met een frequentie van enkele malen per seconde. Daar de ampèremeter zijn nulpunt aan het begin van de schaal had, moest A bij deze metingen door een aequivalente weerstand worden vervangen.

Omdat de gevoeligheid van de galvanometer afhankelijk is van de ketenweerstand moet er zorg voor gedragen worden, dat bij het veranderen van het aantal secundaire windingen van M_2 de totale weerstand van de secundaire keten constant blijft. Dit is bereikt door gebruik te maken van dubbele decaden, zodat bij het uitschakelen van een groep windingen een draadklosje van dezelfde weerstand wordt ingeschakeld. Deze draadklosjes zijn van hetzelfde koperdraad gemaakt als de windingen en stuk voor stuk aan de te vervangen weerstanden gelijk gemaakt.

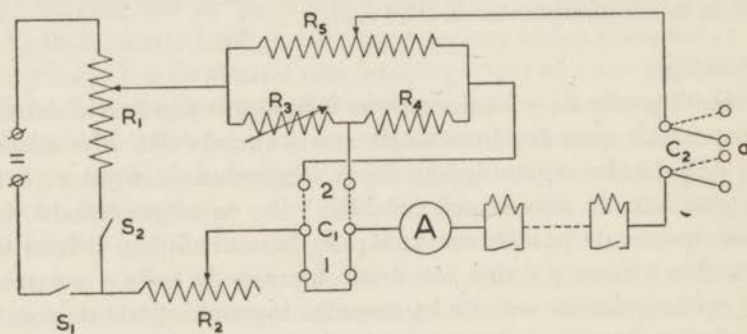


Fig. 4 Schakeling voor de ballistische metingen

Daarbij werd erop gelet, dat ook de temperaturen gelijk waren. De klosjes zijn zo goed mogelijk inductie- en capaciteitsvrij gewikkeld. Toch leverde hun aanwezigheid voor de wisselstroommetingen nog bezwaren op, zodat later werd overgegaan tot het gebruik van een aparte M_2 voor de ballistische en de wisselstroommetingen. De M_2 voor de ballistische metingen behoeft dan slechts te bestaan uit 10 honderdtallen en 10 tientallen windingen, daar toch geen volledige compensatie nodig is. De coëfficiënt van wederkerige inductie bedraagt: $3.095 \mu\text{H}$ per winding.

De ijkingen

M_2 wordt tevens gebruikt bij het calibreren van de galvanometer. Dit gebeurt steeds enige malen in de loop van een meetdag. De primaire spoel van M_1 wordt kortgesloten, in de primaire spoel van M_2 wordt een bekende stroom gecommuteerd, terwijl achtereenvolgens een verschillend aantal windingen van de secundaire spoel wordt ingeschakeld. De op de schaal afgelezen uitslag van de galvanometer is evenredig met dit aantal windingen, slechts voor uitslagen groter dan 15 cm ($\alpha > 0.03$ rad) moet een kleine correctie worden aangebracht, daar een vlakke schaal wordt gebruikt. De gevoeligheid van de galvanometer verandert meestal niet merkbaar gedurende een meetdag (zie ook § 6).

Het ijken van de gebruikte magneetvelden geschiedt door een draadspoeltje van bekend windingsoppervlak in het veld om te klappen en de geïnduceerde spanningsstoot met een langzame galvanometer (T_0 b.v. 25 sec) te bepalen. Ook nu wordt de galvanometer met behulp van M_2 gecalibreerd.

§ 4 DE WISSELSTROOMBRUGMETHODE

Door het omzetten van drie schakelaars wordt overgeschakeld van ballistische meting op wisselstroommeting. Figuur 5 geeft een vereenvoudigd schema. De schakeling voor de primaire gelijkstroom van figuur 4 is vervangen door een Peekel RC-generator, een Philips krachtversterker, V_1 , en een Trüb-Taüber-ampèremeter, A_∞ . De ballistische galvanometer is verwisseld voor een vibratiegalvanometer met voorversterker V_2 en potentiometer P . M_2 bestaat hier uit drie wederkerige inducties I_1 , I_2 en I_3 , die in serie zijn geschakeld. I_1 is van vrijwel identieke constructie als de ballistische M_2 , de secundaire spoel bevat hier 10 honderdtallen, 10 tientallen en 10 eenheden windingen. I_2 bestaat uit twee primaire spoelen, die een soort helmholtzspoel vormen. Er zijn 10 secundaire windingen. Een trimspoeltje kan men zo instellen, dat elke secundaire winding juist een tiende van de flux omvat, die door een secundaire winding van I_1 omvat wordt. Zo kan men met behulp van een vierde decadekruk elk gewenst aantal tiende windingen inschakelen. I_3 is een variometer, waarvan de wederkerige inductie continu geregeld kan worden van $+0.1$ tot -0.1 winding.

Doordat M_2 zodoende continu regelbaar is, kan de vibratiegalvanometer als nulinstrument worden gebruikt. Een volledige compensatie van de in de secundaire spoel van M_1 geïnduceerde spanning door de in de

secundaire spoelen van M_2 geïnduceerde spanning kan echter slechts plaats vinden, als beide spanningen in phase zijn. In het algemeen is dit niet het geval. Teneinde ook dan een nulinstelling te kunnen verkrijgen is de potentiometerschakeling bestaande uit r_1 , r_2 en R_0 aangebracht. Hiermee kan een kleine spanning uit de primaire keten in de secundaire keten worden opgenomen, waarmee dat deel van de inductiespanning, dat in tegenphase met de primaire spanning is, kan worden gecompenseerd. Deze afgetakte spanning moet natuurlijk afzonderlijk kunnen worden gecommuteerd.

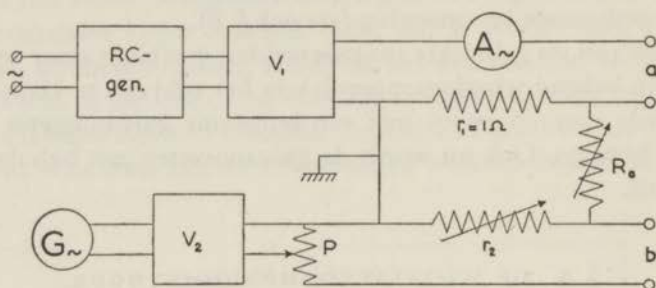


Fig. 5 Schema van de wisselstroommeetbrug

De aldus verkregen brugschakeling staat bekend als de hartshornbrug. Een uitvoerige bespreking hiervan vindt men in het proefschrift van BIJL⁵, terwijl ook het proefschrift van DE KLERK¹ veel bijzonderheden geeft. Wij beperken ons nu verder tot enkele gegevens.

Gemeten werd met frequenties tussen 180 en 525 Hz. De frequentie van de RC-generator blijft, na een aanlooptijd van een half uur, goed constant. De impedantie van de meetbrug is ongeveer 5 ohm. Rechtstreeks hierop aangesloten kan de generator stromen tot 10 mA leveren met een vervorming van ongeveer 5‰. Met V_1 kan deze stroom continu tot 300 mA worden opgevoerd bij dezelfde condities.

De vibratiegalvanometer is ontworpen door Professor CASIMIR volgens het campbelltype⁶. Hij wordt op resonantie met de meetfrequentie ingesteld, zodat hogere harmonischen geen invloed hebben op de compensatiestand. De galvanometer wordt door foucaultstromen in een blok rood koper gedempt. Bij een frequentie van 200 Hz en een insteltijd van 1 sec is de bandbreedte ongeveer 1 Hz. V_2 is een drietrapsversterker met versterkingsfactor 10^4 . Aldus kan een spanning van 10^{-7} volt juist gedetecteerd worden. P regelt de gevoeligheid in 8 stappen, r_1 is een vaste weerstand

van 1 ohm, r_2 is een decadenbank van $10 \times (10 + 1 + 0.1 + 0.01)$ ohm. R_0 is in te stellen op 100, 1000, 10.000 en 100.000 ohm. Is de stroom door de primaire keten I , dan wordt de in de secundaire keten opgenomen spanning V gegeven door:

$$V = I \cdot \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2 + R_0} = I \cdot R_{eff}.$$

Voor $R_0 \gg r_2$ is R_{eff} dus evenredig met r_2 .

In hoofdstuk I zeiden we al, dat de wisselstroomverliezen in het praeparaat kunnen worden beschreven door het invoeren van een complexe susceptibiliteit $\chi' - i\chi''$. Passen we verder formule 1 toe, dan is de inductiespanning in de secundaire spoel van M_1 voor te stellen door:

$$i \omega M_1 I = i \omega (M_1^\circ + q\chi') I + \omega q \chi'' I \quad \dots \quad (2)$$

Deze wordt gecompenseerd door de spanningen $i \omega M_2 I$ en $R_{eff} I$. Nemen we aan, dat M_1° en M_2 reëel zijn, dus dat de spoelen als volmaakte wederkerige inducties zijn te beschouwen, dan vinden we als evenwichtsvoorwaarden:

1) geen zout in M_1 : $i \omega M_1^\circ I + i \omega M_2^\circ I = 0$, dus $M_1^\circ = -M_2^\circ$ (3)

2) wel zout in M_1 : $i \omega M_1 I + i \omega M_2 I - R_{eff} I = 0$,

door het reële en imaginaire deel te splitsen en op vergelijkingen 2 en 3 te letten verkrijgen we:

$$\chi' = -(M_1^\circ + M_2)/q = (M_2^\circ - M_2)/q \quad \dots \quad (4)$$

en

$$\chi'' = R_{eff} / \omega q \quad \dots \quad (5)$$

De ijkingen

De frequentieschaal van de RC-generator wordt vergeleken met de frequentie van een stemvorkgenerator.

R_{eff} wordt bepaald als functie van R_0 en r_2 door vergelijking met een normaalweerstand met behulp van een dieselhorstcompensatiebank.

M_2 wordt geijkt tegen een Tinsley standaard wederkerige inductie van 0.2 mH. De verschillende decaden van I_1 en I_2 kunnen afzonderlijk gecommuteerd worden, zodat bijvoorbeeld 10×10 windingen met 1×100 windingen vergeleken kunnen worden, enzovoorts. Tot frequenties van 250 Hz bleek de coëfficiënt van wederkerige inductie van een winding $3.100 \pm 0.003 \mu\text{H}$. Voor hogere frequenties nam deze waarde iets toe.

Is M_2 geijkt, dan kunnen de velden van de meetspoelen als volgt geijkt

worden. Een normaalspoel van bekend oppervlak wordt midden in de meetspoel geplaatst, loodrecht op het veld. De meetspoel wordt in de primaire keten, de normaalspoel in de secundaire keten opgenomen. Hun coëfficiënt van wederkerige inductie volgt nu uit de compensatiestand van M_2 , hieruit is de veldsterkte per ampère van de meetspoel onmiddellijk te berekenen.

§ 5 VERGELIJKING VAN DE BALLISTISCHE EN DE WISSELSTROOMMEETMETHODE

A) *Ballistische methode*

MOGELIJKHEDEN: men kan bepalen:

- a) ballistische susceptibiliteit, door een bekende primaire stroom te commuteren.
- b) remanenties, door het verschil in uitslag te bepalen bij in- en uitschakelen van een primaire stroom.
- c) volledige hysteresislussen, door de primaire stroom stapsgewijze op te voeren en weer te doen afnemen, te commuteren en weer op gelijke wijze in en uit te schakelen.

NAUWKEURIGHEID: bij commuteren van 100 mA geven 10 windingen van M_2 een uitslag van 4.8 cm voor de Zc galvanometer, 8 mm voor de MO galvanometer. De meetnauwkeurigheid is in beide gevallen te stellen op 0.05 winding.

SNELHEID: Met de Zc kunnen maximaal 6 uitslagen per min. worden gemeten. Met de MO kan elke $2\frac{1}{2}$ seconde een uitslag worden geregistreerd.

B) *Wisselstroommethode*

MOGELIJKHEDEN: men meet *gelijktijdig*:

- a) reële deel van de susceptibiliteit, χ' .
- b) imaginaire deel van de susceptibiliteit, χ'' .

NAUWKEURIGHEID: bij een primaire effectieve stroomsterkte van 100 mA en een frequentie van 200 Hz kan men zeker op 0.001 winding nauwkeurig compenseren. R_{eff} kan op 10^{-6} ohm nauwkeurig gemeten worden.

SNELHEID: daar twee componenten gelijktijdig gecompenseerd moeten worden en beide componenten tijdens een meting in het demagnetisatiegebied verlopen, hangt de snelheid van instellen sterk af van dit verlopen en van de routine van de waarnemer. Een geroutineerde waarnemer kan 10 instellingen per minuut verrichten, als één van de componenten slechts weinig met de tijd verloopt.

C) Conclusies

De veel grotere nauwkeurigheid van de wisselstroommethode maakt, dat men deze zal verkiezen voor alle susceptibiliteitsmetingen, waarbij het op nauwkeurigheid aankomt. In de eerste plaats dus voor de calibraties bij heliumtemperaturen (bepaling van M_1° en q uit formule 1, zie verder § 6). Verder voor metingen bij die temperaturen, waarbij de susceptibiliteit nog geen bijzonder grote waarde heeft aangenomen. In het temperatuurgebied, waar relaxatieverschijnselen gaan optreden, wordt χ'' van betekenis, hoewel in het algemeen χ''/χ' niet groter wordt dan enkele procenten. Toch is dan de warmteontwikkeling in het praeparaat ten gevolge van de energieabsorptie uit het meetveld al belangrijk. Wil men de temperatuur van het zout niet ernstig verstoren, dan moet men een klein meetveld (b.v. 0.1 Ø) gebruiken, waardoor de nauwkeurigheid van de meting weer afneemt. In dit gebied wordt de gevoeligheid van de twee meetmethoden weer ongeveer gelijk. Hier is het ook juist interessant om volgens beide methoden de susceptibiliteit te meten, daar de ballistische susceptibiliteit en χ' hier duidelijk verschillend kunnen zijn.

Bij metingen in uitwendige velden geeft de wisselstroommethode eerder aanleiding tot moeilijkheden. Worden de uitwendige velden geleverd door een magneet, dan treden verliezen op in de poolschoenen, wordt een solenoïde gebruikt met veld parallel aan het primaire veld, dan ontstaan inductiestromen in de keten van de solenoïde, waardoor de waarde van M_1 verandert. Hiervoor moet gecorrigeerd worden. Een grote verbetering kan men bereiken door een primaire spoel met gering strooiveld te gebruiken⁷.

§ 6 DE CALIBRATIE BIJ HELIUMTEMPERATUREN

Nadat de cryostaat met vloeibaar helium is gevuld, wordt eerst de calibratie verricht. Bij een aantal (meestal zes) temperaturen tussen 4 en 1 °K – zo gekozen, dat de bijbehorende waarden van $1/T$ regelmatig verdeeld zijn – wordt het aantal compensatiewindingen van M_2 , n , bepaald. Schrijft men: $M_2 = -nm_2$, dan volgt uit (4):

$$\chi = m_2(n - n^\circ)/q \dots \dots \dots (6)$$

Gewoonlijk verandert de compensatiestand tussen 4 en 1 °K met 5 tot 10 windingen.

De meeste onderzochte praeparaten volgden de wet van CURIE. Kan men schrijven: $\chi = C/T = m_2(n - n^\circ)/q$, dan zijn n° en q eenvoudig

grafisch te bepalen door n tegen $1/T$ uit te zetten. De grafiek moet een rechte lijn te zien geven, de helling hiervan bepaalt q ; het stuk, dat van de ordinaat wordt afgesneden, is gelijk aan n° . C moet aan de literatuur ontleend worden.

De temperatuur van het praeparaat is gelijk aan die van het heliumbad, zolang de praeparaatruimte met gas gevuld is. De badtemperatuur bepaalt men uit de dampdruk volgens de tabel, gepubliceerd door SHOENBERG en VAN DIJK⁸, die voor $T > 1.6^\circ\text{K}$ berust op de metingen van SCHMIDT en KEESOM⁹ en voor lagere temperaturen op de berekeningen van BLEANEY en SIMON¹⁰, die door de metingen van BLEANEY en HULL¹¹ zijn bevestigd. De dampdruk wordt gemeten met kwikmanometer en kathetometer, voor drukken beneden 1 mm kwik wordt een kleine macleodmanometer gebruikt.

In vele gevallen echter mag men niet $\chi = C/T$ stellen, maar moet men als betere benadering $\chi = C/(T - \Delta)$ schrijven, zodat dan ook in de calibratiegrafiek n tegen $1/(T - \Delta)$ moet worden uitgezet. De gemeten susceptibiliteit is namelijk gelijk aan σ/H_e , waarbij H_e het uitwendige veld is, dat ter plaatse van het praeparaat zou heersen, als het zout niet aanwezig was. De wet van CURIE zal gelden voor σ/H_{loc} , waarbij we onder H_{loc} verstaan het gemiddelde veld, dat richtend werkt op de magnetische ionen zelf. Dit is in het algemeen zeker niet gelijk aan H_e . Twee correcties moeten op H_e worden aangebracht:

1) de correctie voor de uitwendige vorm van het praeparaat. Alle gebruikte praeparaten hadden de vorm van een omwentelingsellipsoïde (met bol als speciaal geval). In dit geval is het veld, dat in het praeparaat heerst, in een smalle cilindrische holte in de veldrichting, homogeen en gelijk aan $H = H_e - \varepsilon\sigma'/\mu_0$. $\varepsilon\sigma'/\mu_0$ is het zg. ontmagnetiserende veld, σ' is het magnetisch moment per volumeëenheid en μ_0 de permeabiliteit van het vacuum. Voor een bol is $\varepsilon = 4\pi/3$.

2) de correctie voor de onderlinge wisselwerking van de magnetische ionen. Hierop komen we in hoofdstuk IV nog terug. LORENTZ¹² beschreef deze onderlinge wisselwerking als een extrabijdrage tot het veld ter plaatse van het ion groot $(4\pi/3)(\sigma'/\mu_0)$. Deze correctie is nu ook steeds toegepast, zodat:

$$H_{loc} = H_e + (4\pi/3 - \varepsilon)\sigma'/\mu_0.$$

De correctie op T wordt dan:

$$\Delta = (4\pi/3 - \varepsilon)C'/\mu_0.$$

Voor een bolvormig praeparaat is $\Delta = 0$.

ONSAGER¹³ en VAN VLECK¹⁴ hebben later meer rigoureuze berekeningen van de invloed van de onderlinge wisselwerkingen gegeven. Zij kwamen tot veel ingewikkelder uitdrukkingen voor χ als functie van T . De verschillen met de volgens LORENTZ berekende susceptibiliteit zijn bij heliumtemperaturen gering en voor beide theorieën van dezelfde orde van grootte. Bijvoorbeeld zijn de afwijkingen voor ijzeraluin bij 1°K van de orde van 0.005 °K. Bovendien veroorzaken de electriche splitsingen afwijkingen, die van dezelfde orde van grootte zijn. Indien wij echter de bovengenoemde correctie Δ toepasten gaven de calibraties binnen de meetnauwkeurigheid een lineair verband tussen n en $1/(T - \Delta)$, zodat geen aanleiding bestond een andere wijze van corrigeren toe te passen.

Bij de metingen aan praeparaten bestaande uit kleine kristalletjes in een glazen reservoir in de vorm van een ellipsoïde is de situatie nog gecompliceerder. Het veld in de kristalletjes is zelfs niet meer homogeen. Naar aanleiding van berekeningen van BREIT¹⁵ kozen wij

$\Delta = (4\pi/3 - \epsilon) f C' / \mu_0$, waar f de vulfactor is, d.w.z. de fractie van het volume, die door de kristalletjes wordt ingenomen; f wordt vóór of ná de metingen bepaald door het reservoir gevuld met zout, leeg en gevuld met water te wegen.

Zoals reeds in § 3 werd opgemerkt, wordt de ballistische galvanometer enkele malen tijdens de meetdag geijkt door u_0 , de uitslag per secundaire winding van M_2 en per ampère, te bepalen. Geeft tijdens de eigenlijke meting een verandering van de primaire stroom ΔI een uitslag u , dan betekent dit dus, dat volledige compensatie zou zijn bereikt door het aantal secundaire windingen te veranderen met $\Delta n = (u/u_0)\Delta I$. De $\Delta\sigma$, die deze uitslag u veroorzaakt, wordt volgens (6) gegeven door:

$$\Delta\sigma / \Delta H = m_2 \Delta n / q.$$

Stel de veldsterkte van de primaire meetspoel per ampère is H^A , zodat dus $\Delta H = H^A \Delta I$, dan volgt:

$$\Delta\sigma = \frac{m_2 H^A}{q \cdot u_0} u \dots \dots \dots (7)$$

Deze formule is steeds toegepast voor de omrekening van uitslagen op magnetische momenten.

§ 7 HET VERDERE VERLOOP VAN EEN METING

De cryostaat hangt in zijn geheel aan een draaibare arm. Nadat de calibratie is uitgevoerd, wordt de cryostaat tussen de polen van de grote

magneet^{16,17} gedraaid. Wij gebruikten steeds poolvlakken van 10 cm diameter, terwijl hun afstand meestal ongeveer 7 cm bedroeg. In deze stand is het maximale veld, beantwoordend aan een stroom van 440 A, ongeveer 22500 Ø. Over een afstand van 2 cm uit het midden neemt het veld met 1 % af.

Vijf tot tien minuten, nadat de stroom is ingeschakeld, wordt begonnen met het leegpompen van de praeparaatruimte. Bestaat het praeparaat uit een enkel kristal, dan wordt meestal binnen tien minuten een druk van 10^{-5} mm kwik bereikt. De dampdruk van het helium en de stroomsterkte door de magneet worden afgelezen, teneinde de bereikte entropieverlaging te kunnen berekenen. Nu wordt de stroom uitgeschakeld, waarna de cryostaat uit de magneet wordt gedraaid. Bij metingen in het temperatuurgebied, waar hysteresiseffecten optreden, wordt een stelsel van drie onderling loodrechte helmholtzspoelen om de cryostaat gebracht, waarmee eventueel aanwezige restvelden kunnen worden gecompenseerd. De stromen hierdoor zijn vooraf zo ingesteld, dat het magnetische veld binnen het spoelenstelsel nog hoogstens enkele duizendsten oerstedt bedraagt. Door de spoelen van de grote magneet wordt bovendien een tegenstroom gestuurd, zodat het remanente veld wordt onderdrukt.

Over de noodzakelijkheid om alle metingen snel en slechts gedurende korte tijd na het moment van demagnetiseren uit te voeren spraken wij al uitvoerig in hoofdstuk I. Daarom wordt al van te voren een geschikte compensatiestand van M_2 uit voorafgegane metingen geschat en wordt M_2 hier al vast op ingesteld. Bij de ballistische metingen kan men dan meestal onmiddellijk de restuitslagen van de galvanometer gaan aflezen. Bij de wisselstroommetingen kan men meestal direct P (fig. 5) op grotere gevoeligheid instellen.

Na een serie metingen wordt heliumgas in de praeparaatruimte toegelaten tot een druk van enkele tienden mm kwik. Voordat een volgende magnetisatie wordt uitgevoerd, wordt gecontroleerd, of het zout de temperatuur van het bad heeft aangenomen.

LITERATUUR

1. DE KLERK, D., Acad. Proefschrift, Leiden (1948) Hdst. II.
2. KNUDSEN, M., Ann. Physik, **34** (1911) 593.
3. COOKE, A. H., HULL, R. A., Proc. Roy. Soc., London, A **181** (1942) 83.
4. DE HAAS, W. J., WIERSMA, E. C., Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, 236 a; Physica **2** (1935) 81.
5. BIJL, D., Acad. Proefschrift, Leiden (1950) II, 1.

6. CASIMIR, H.B.G., DE HAAS, W.J., DE KLERK, D., Commun. 256 a; Physica **6** (1939) 241.
7. CASIMIR, H.B.G., BIJL, D., DU PRÉ, F.K., Commun. 262 a; Physica **8** (1941) 449.
8. SHOENBERG, D., VAN DIJK, H., Nature, **164** (1949) 151.
9. SCHMIDT, G., KEESOM, W.H., Commun. 250 c; Physica **4** (1937) 971.
10. BLEANEY, B., SIMON, F., Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 1205.
11. BLEANEY, B., HULL, R.A., Proc. Roy. Soc., London, A **178** (1941) 74.
12. LORENTZ, H.A., The theory of electrons, Leipzig (1909), 138, 306.
13. ONSAGER, L., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1486.
14. VAN VLECK, J.H., J. chem. Phys. **5** (1937) 320.
15. BREIT, G., Commun. Suppl. 46; Proc. Kon. Akad., Amsterdam, **25** (1922) 293.
16. HÄDER, G., Siemens Zeitschrift **8** (1930) 3.
17. DE HAAS, W.J., Physica, Ned. T. Nat. **12** (1932) 113.

HOOFDSTUK III

RESULTATEN VAN DE METINGEN

§ I OVERZICHT VAN DE ONDERZOCHE ZOUTEN
EN DE VERRICHTE METINGEN

Hieronder volgt eerst een overzicht van de onderzochte stoffen.

| <i>Stof</i> | <i>Vorm van het praeparaat</i> | <i>Hoeveelheid</i> |
|--|--|--------------------|
| Chroomkaliumaluin, $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}^{1,2}$ | vier monokristallen in de vorm van een bol | ong. 45 g |
| IJzerammoniumaluin, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}^3$ | 1) glazen bol gevuld met kleine kristallen | 30.4 g |
| | 2) kristal in de vorm van een ellipsoïde 1 : 2 | 8.11 g |
| Chroomkaliumaluin verdund met Aluminiumkaliumaluin, 1 Cr-ion op 21.3Al-ion ⁴ | glazen bol met kleine kristallen | 30.4 g |
| Mangaanammoniumtuttonzout, $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^5$ | 1) glazen bol met kleine kristallen | 29.2 g |
| | 2) glazen ellipsoïde 1 : 3 met kleine kristallen | 11.62 g |
| Koperkaliumtuttonzout, $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{5,6}$ | glazen bol met kleine kristallen | 35.8 g |

Zoals uit het overzicht blijkt, werd in vele gevallen gemeten aan kleine kristalletjes van onregelmatige vorm, waarmee een glazen reservoir werd gevuld. Zij werden verkregen door uitkristalliseren uit een verzadigde oplossing, waarbij zo enigszins mogelijk werd uitgegaan van chemicaliën pro analysi. De op het oog mooiste kristalletjes werden uitgezocht, hun afmetingen waren meestal enkele mm. Alleen in het geval van chroomaluin kon aan monokristallen worden gemeten, in de andere gevallen waren grote monokristallen niet beschikbaar. De chroomaluinkristallen waren vrij mooi gaaf, maar wel waren aan het oppervlak van een uit een kristal geslepen bol de groeivlakken van het kristal nog altijd zo duidelijk te onderscheiden, dat hiermee de richting van de kristalassen kon worden vast-

gesteld. Bij doorlichten met een sterke booglamp zag het inwendige van het kristal er vrij homogeen uit.

De verrichte metingen kunnen worden onderscheiden in vijf soorten:

- a) METINGEN VAN DE SUSCEPTIBILITEITEN. De ballistische susceptibiliteit, χ , gemeten door commuteren of door op- en afzetten van een primair veld. De wisselstroomsusceptibiliteiten, χ' en χ'' , gemeten met de wisselstroombrug.
- b) METINGEN VAN REMANENTIES, Σ_e . Deze worden bepaald uit het verschil in uitslag van de galvanometer bij in- en uitschakelen van een meetveld in beide richtingen.
- c) METINGEN VAN VOLLEDIGE HYSTERESISLUSSEN. Het meetveld wordt in een aantal onderling ongeveer gelijke stappen in- en uitgeschakeld. De bijbehorende veranderingen van magnetisch moment worden ballistisch gemeten.
- d) BEPALINGEN VAN DE THERMODYNAMISCHE TEMPERATUUR. De vier toegepaste methoden worden hieronder beschreven.
- e) METINGEN IN UITWENDIGE VELDEN. Het verloop van susceptibiliteiten en remanenties in uitwendige velden, zowel in longitudinale als in transversale velden.

Hieronder is aangegeven, welke metingen aan de verschillende zouten zijn gedaan en welke waarden van C/R (Curieconstante / gasconstante), ρ (dichtheid) en M (moleculair gewicht) bij de berekeningen zijn gebruikt. R werd steeds gelijk aan 8.314×10^7 erg/graad mol genomen.

| Zout | Verrichte metingen | C/R | ρ | M |
|----------------------------|--------------------|------------------------|--------|-----|
| Chromaluin | a, b, c, d, e | 2.25×10^{-8} | 1.83 | 499 |
| IJzeraluin | a, b, c, d, e | 5.24×10^{-8} | 1.70 | 482 |
| Mangaantutonzout | a, b, d, e | 5.24×10^{-8} | 1.83 | 391 |
| Kopertutonzout | a, b, d | 0.534×10^{-8} | 2.22 | 442 |

De waarden van alle grootheden zijn hier en in het vervolg uitgedrukt in het electromagnetische CGS-stelsel zonder rationalisatie.

In aansluiting aan hetgeen in hoofdstuk I, § 3 is gezegd, geef ik nog een overzicht van de vier methoden voor temperatuurbepaling, die zijn toegepast.

De (χ' , χ'')-METHODE gebruikt als thermometrische parameter χ' , de warmteontwikkeling in het zout geschiedt door gebruik te maken van de relaxatie. Daartoe kiest men de frequentie van het meetveld, ω , en de am-

plitudo, H_0 , zo, dat de warmteontwikkeling verscheidene malen groter is dan het natuurlijke warmtelek. Zo snel mogelijk na demagnetisatie volgt men gedurende enkele minuten χ' en χ'' . De warmteontwikkeling wordt nu berekend uit $\frac{1}{2} H_0^2 \omega \int \chi'' dt$. Voor het warmtelek kan gecorrigeerd worden door de meetstroom gedurende een enkele minuut te onderbreken en het verloop van χ' in die tijd te bepalen. Uit de gemeten verandering van χ' , gecorrigeerd voor dit natuurlijke verloop, volgt de entropieverandering, als het (χ', S) -verband bekend is.

De (χ'', χ') -METHODE maakt slechts gebruik van χ'' , die nu zowel als thermometer als voor het bepalen van de energieontwikkeling in het zout dienst doet. Nu moet het (χ'', S) -verband bekend zijn.

De (Σ, χ'') -METHODE gebruikt de remanentie als thermometer, de relaxatie als middel tot energieontwikkeling. Deze metingen vergen, helaas, iets meer tijd (meestal ruim 5 minuten), daar eerst de remanenties ballistisch moeten worden gemeten, daarna op de wisselstroommeetbrug moet worden overgeschakeld, terwijl enkele minuten later weer remanenties moeten worden bepaald. Uit de afneming van de remanenties volgt de entropieverandering, mits het (Σ_e, S) -verband te voren bepaald is.

De (Σ, A) -METHODE gebruikt ook Σ_e als thermometrische parameter, maar de warmte wordt ontwikkeld als hysteresiswarmte door het zout een aantal hysteresislussen met oppervlak A te laten doorlopen. De lussen moeten zo langzaam worden doorlopen, dat de relaxatiewarmte ten opzichte van de hysteresiswarmte is te verwaarlozen. Daartoe wordt het schuifcontact van R_5 uit fig. 4 (blz. 18) langzaam heen en weer bewogen. Door de snelheid van schuiven te variëren kan men controleren, of de snelheid klein genoeg is. Wordt de berekende temperatuur hoger, als de lussen langzamer worden doorlopen, dan moet de snelheid van schuiven kleiner worden genomen. De oppervlakken van de lussen moeten afzonderlijk worden bepaald (meting volgens c).

In de volgende paragrafen zullen de resultaten van de metingen aan elk van de zouten afzonderlijk worden besproken, waarbij telkens de vijf soorten metingen in de bovengenoemde volgorde zullen worden behandeld.

De ballistische metingen zijn met de Zc-galvanometer uitgevoerd, tenzij anders is vermeld.

Aan dit zout werden zeer veel onderzoeken gedaan. De voorlopige metingen vonden plaats aan een poeder. Toen bleek, dat enkele minuten na het tijdstip van demagnetiseren de metingen al niet meer reproduceerden, schreven wij dit toe aan het kleine warmtegeleidingsvermogen van een poeder en gebruikten wij in het vervolg steeds monokristallen (zie I, § 4). Vier kristallen werden achtereenvolgens gebruikt, wij zullen ze voortaan als praeparaat 1, 2, 3 en 4 onderscheiden. De kristallen 1 en 2 werden ter beschikking gesteld door Prof. Dr A. E. van Arkel, directeur van het Anorganisch Chemisch Laboratorium te Leiden, de kristallen 3 en 4 werden vervaardigd door Dr Ir W. J. de Jong, lector aan de Technische Hogeschool te Delft. Alle praeparaten werden in de vorm van een bol geslepen. De diameters varieerden tussen 35 en 38 mm. De bollen werden steeds op dezelfde wijze opgesteld: één kubische as gericht evenwijdig aan het veld van de grote magneet, een tweede in de richting van het meetveld. Om verlies van kristalwater tegen te gaan, werden de bollen met een dun laagje celluloselak ingesmeerd.

a) In het proefschrift van DE KLERK⁷ werd reeds een groot aantal METINGEN VAN DE SUSCEPTIBILITEIT als functie van de entropie opgenomen. Deze resultaten zijn tesamen met de nieuwere gegevens in fig. 6 verwerkt. De entropieën werden berekend uit het toegepaste veld en de begintemperatuur T_1 met behulp van formule 4 van hoofdstuk I ($s = 3/2$, $g = 2$). Twee correcties moeten worden toegepast. In de eerste plaats een correctie voor de roosterentropie. Hiervoor kozen wij evenals bij ijzeraluïn $0.12 \times 10^{-3} T_1^3 R$. In de tweede plaats mag bij 1 °K de bijdrage van de elektrische en magnetische wisselwerkingen niet verwaarloosd worden. Deze geeft aanleiding tot een term $-\frac{1}{2}(a/T_1^2)R$, waar a volgens HEBB en PURCELL⁸ voor chroomaluïn gelijk is aan: $2.40 \tau^2 + 0.25 \delta^2$. De eerste term beschrijft de magnetische wisselwerking, $\tau = 0.0204$ °K. De tweede term is verreweg de belangrijkste, $k\delta$ is de elektrische energiesplitsing. Demagnetiseert men uit kleine velden, zodat temperaturen bereikt worden boven 0.2 °K, dan blijkt, dat men het verband tussen S en χ goed met de formules van HEBB en PURCELL kan beschrijven, indien men voor δ de best aangepaste waarde kiest. Aldus bepaalden wij de volgende waarden voor δ : praep. 2: 0.251 °K, praep. 3: 0.240 °K, praep. 4: 0.250 °K.

Uit fig. 6 blijkt, dat in de buurt van $S = 0.4 R$ de susceptibiliteiten zeer sterk toenemen en een maximale waarde bereiken om met verder dalende entropie weer iets af te nemen. In de χ' -kromme zijn de - zeer talrijke -

meetpunten weggelaten. De meetnauwkeurigheid is het geringst in het gebied, waar de kromme bijna horizontaal loopt, aangezien daar de soortelijke warmte van het zout zeer klein is. In dit gebied begint χ'' een rol te spelen en is daar met vrij grote nauwkeurigheid te meten. Bij de lagere entropieën ($S < 0.37 R$) bleek het echter moeilijk om voor χ'' reproduceerbare waarden te verkrijgen. Het staat wel vast, dat χ'' ook een maximum heeft, maar de plaats en de vorm hiervan zijn onzeker. De meetfrequentie bedroeg 225 Hz, de amplitude van het meetveld $0.183 \text{ } \emptyset$. De maximale verhouding χ''/χ' is ongeveer 0.02.

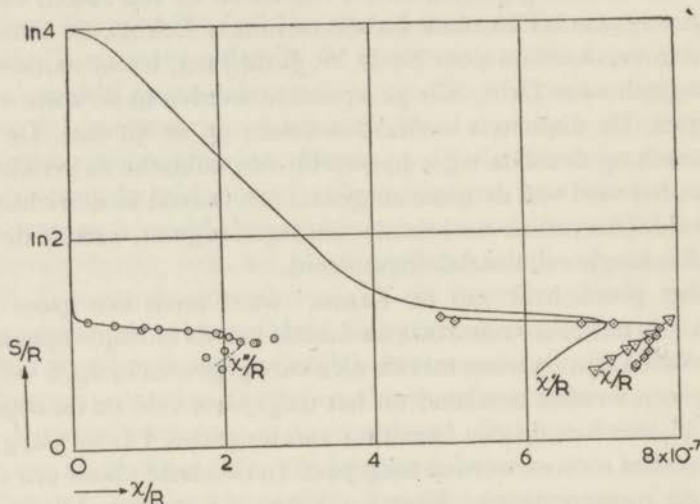


Fig. 6 Susceptibiliteiten van chromaluminium als functie van de entropie. χ''/R is op een tien maal vergrote schaal getekend

$$\begin{array}{ll} \chi/R: & \nabla H_e = 0.33 \text{ } \emptyset, \quad T_o = 1.3 \text{ sec,} \\ & \diamond H_e = 1.08 \text{ } \emptyset, \quad T_o = 7 \text{ sec,} \\ \chi'/R \text{ en } \chi''/R: & H_o = 0.183 \text{ } \emptyset, \quad \nu = 225 \text{ Hz.} \end{array}$$

In het relaxatiegebied boven het maximum van χ' ($S \geq 0.40 R$) bepaalden we, hoe χ'' afhangt van de frequentie. Door tijdens een aantal meetseries afwisselend met frequenties 225 en 525 Hz te meten, vonden we een warmteontwikkeling evenredig met $\nu^{1.7 \pm 0.15}$. Dit betekent dus, dat χ'' evenredig is met $\nu^{0.7 \pm 0.15}$. De afhankelijkheid van χ' van de frequentie lag binnen de meetnauwkeurigheid.

Voor de ballistische susceptibiliteit zijn twee krommen getekend. De ene kromme geeft χ gemeten aan praep. 2 met de Zc-galvanometer ($T_o =$

= 7 sec.) en met $H_e = 1.08 \text{ O}$, de andere kromme is gemeten aan praep. 4 met de MO-galvanometer ($T_o = 1.3 \text{ sec.}$) en met $H_e = 0.33 \text{ O}$. χ is hierbij berekend door de gemiddelde verandering van de magnetisatie bij opzetten en afzetten van het veld H_e te delen door H_e .

Twee verschijnselen vallen op. Ten eerste blijken in het relaxatiegebied χ en χ' vrij sterk te verschillen. Beide bereiken bij dezelfde entropie een maximum, maar boven het maximum is $\chi < \chi'$, terwijl beneden het maximum $\chi > \chi'$. Ten tweede bestaat er een vrij groot verschil tussen de MO- en de Zc-metingen. Dit is niet slechts een gevolg van het verschil in praeparaat en in H_e , maar ook van het optreden van zodanige relaxatietijden in het zout, dat de maximale uitslag van de galvanometer wordt beïnvloed. Meet men gedurende één meetserie afwisselend met de MO- en de Zc-galvanometer, dan kunnen de uit de uitslagen berekende susceptibiliteiten wel enkele procenten verschillen. De Zc-susceptibiliteit is de grootste. De grootte van het verschil hangt af van het aantal ingeschakelde compensatiewindingen, zoals wij in II, § 3, reeds zagen.

Globaal klopt het daar besproken theoretische beeld goed met de waargenomen uitslagen. Bijvoorbeeld vonden wij bij $M\mu$ -metingen bij ongeveer 10% overcompensatie susceptibiliteiten, die ongeveer 5% kleiner waren dan bij een ondercompensatie van ongeveer 10%. Quantitatief was er echter geen overeenstemming. Als dubbele uitslagen optraden, kon soms het tweede omkeerpunt toch nog onverwacht veel afwijken van de juiste waarde. Waarschijnlijk is een beschrijving met één relaxatietijd dus niet mogelijk. Dit blijkt ook hieruit, dat men om de verschillen tussen de Zc- en de MO-metingen te verklaren relaxatietijden van de orde van 10^{-2} sec moet invoeren, terwijl uit de wisselstroommetingen relaxatietijden kleiner dan 10^{-3} sec volgen. Bij metingen met afwisselend Zc-galvanometer ($T_o = 7 \text{ sec}$) en LN-galvanometer ($T_o = 25 \text{ sec}$) was bij de laagste temperaturen geen verschil in de gemeten susceptibiliteiten en remanenties te constateren (meetnauwkeurigheid resp. ong. 1‰ en 10%).

b) Beneden het maximum van χ treden REMANENTIES op. Deze werden bepaald uit het verschil in uitslag bij in- en uitschakelen van een bekend meetveld. Bij de berekeningen werd gebruik gemaakt van form. 7 van II, § 6. Uit deze metingen volgt natuurlijk tegelijk χ .

Onmiddellijk na demagnetisatie staat het remanente moment in de richting van het veld van de grote magneet, dus horizontaal. Daar het meetveld verticaal staat, is het gewenst het meetveld eerst enige malen te commuteren, voordat de remanenties worden gemeten. Nadat het zout één volledige hysteresislus heeft doorlopen, heeft Σ_e zijn definitieve waar-

de al bereikt. Aldus werd aan praep. 2 een groot aantal remanenties gemeten met een meetveld van 1.08 O . Ze zijn getekend in fig. 7. In absolute grootte blijven de remanenties zeer klein. Hun grootte bedraagt slechts enkele procenten van het totale moment, dat bij het betreffende meetveld behoort. Dit laatste is op zijn beurt weer slechts ongeveer 1% van het verzadigingsmoment. De eerste metingen, die aan praep. 2 werden gedaan, dateren uit December 1946. Toen werden wat kleinere

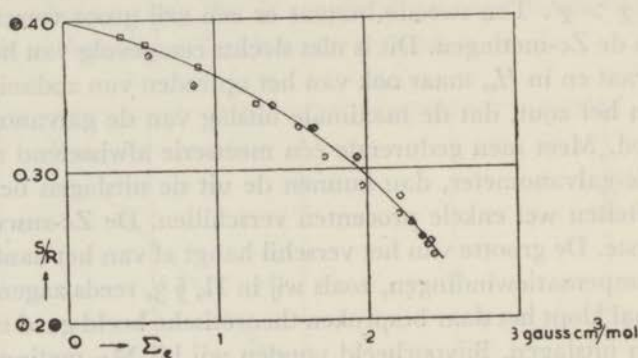


Fig. 7 Remanenties van chromaluin als functie van de entropie. $H_e = 1.08 \text{ O}$

□ 14-11-'47, ○ 4-12-'47,
 ◇ 19-12-'47, △ 23-12-'47

waarden gevonden. Ze worden gegeven in tabel I. Na een jaar waren de remanenties met ongeveer 10% toegenomen. Uit fig. 7 blijkt, dat ze einde 1947 niet meer merkbaar verliepen. Ze reproduceerden toen zo goed, dat ze als thermometrische parameter gebruikt konden worden.

Extrapoleren we de remanenties naar waarde nul, dan behoort hierbij een entropie van $0.40 R$. Dit punt noemen wij voortaan het curiepunt. Het ligt iets boven het punt, waarbij χ zijn maximum bereikt ($S = 0.35 R$).

De remanenties van de verschillende praeparaten liepen onderling wel vrij sterk uiteen zoals uit onderstaand overzicht blijkt.

| | |
|--|-------------------------------------|
| Σ_e bij $S = 0.27 R$, $H_e = 1.73 \text{ O}$: | |
| glazen bol gevuld met kleine kristalletjes | 2.84 gauss cm^3/mol |
| praeparaat 1 | 1.02 " " " |
| praeparaat 2 | 3.04 " " " |
| Σ_e bij $S = 0.22 R$, $H_e = 1.08 \text{ O}$: | |
| praeparaat 2 | 2.60 gauss cm^3/mol |
| praeparaat 3 | 1.80 " " " |
| praeparaat 4 | 2.75 " " " |

Van praep. 4 werden ook remanenties gemeten met de MO-galvanometer. Ze komen voor in tabel VI, blz. 45. Het curiepunt ligt voor dit praeparaat iets hoger, bij $S = 0.42 R$. Ook het maximum van χ ligt hoger (zie fig. 6). De metingen met de MO-galvanometer werden verricht met hoogstens 90% compensatie. Werd Σ_e beurtelings met de MO-galvanometer en de Zc-galvanometer gemeten, dan bleek er slechts een verschil van enkele procenten te bestaan.

TABEL I
REMANENTIES VAN CHROOMALUIN

| S/R | Σ_e in gauss cm ³ /mol | | | | |
|-------|--|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| | $H_e = 1.08 \text{ O}$ | $H_e = 2.16 \text{ O}$ | $H_e = 4.31 \text{ O}$ | $H_e = 8.63 \text{ O}$ | $H_e = 12.94 \text{ O}$ |
| 0.404 | 0.30 | 0.25 | 0.17 | | |
| 0.398 | 0.35 | 0.24 | 0.23 | | |
| 0.381 | 0.89 | 1.05 | 0.86 | | |
| 0.361 | 0.97 | 1.34 | 1.03 | | |
| 0.344 | 1.41 | 2.84 | 3.16 | 1.97 | 0.39 |
| 0.321 | 1.61 | 2.76 | 2.97 | | |
| 0.310 | 1.71 | 2.90 | 4.02 | 2.63 | 1.53 |
| 0.268 | 2.07 | 3.82 | 5.65 | 4.37 | 2.14 |

Een aantal metingen werd gedaan om de grootte van de remanenties als functie van het meetveld te bepalen. Tabel I geeft een overzicht van desbetreffende metingen aan praeparaat 2 met de Zc-galvanometer. Men ziet, dat de remanenties een maximum vertonen als functie van het meetveld. Dit maximum verplaatst zich naar grotere meetvelden, als de temperatuur lager wordt. Uit de metingen van hysteresislussen blijkt echter dit optreden van een maximum in Σ_e in het geheel niet. Wel wijzen deze metingen er op, dat de remanenties snel een verzadigingswaarde bereiken. Voor de grotere meetvelden is de remanentie, gemeten door een veld ineens in en uit te schakelen, veel kleiner dan de remanentie in een lus, waarbij hetzelfde veld in zes stappen in- en in zes stappen uitgeschakeld wordt. Wij zullen deze remanenties voortaan onderscheiden als $\Sigma_e(1 \text{ st.})$ en $\Sigma_e(6 \text{ st.})$. Ook voor praep. 3 werden remanenties als functie van het meetveld bepaald en wel met de Zc- en met de M μ -galvanometer. Ik geef hieronder de resultaten voor $S = 0.243 R$:

| H_e in \AA | $\Sigma_e(1 \text{ st.})$ in gauss $\text{cm}^3/\text{mol.}$ | |
|--------------------------|--|----------------------|
| | Zc-galvanometer | $M\mu$ -galvanometer |
| 1.08 | 1.97 | 1.25 |
| 2.16 | 3.66 | 3.50 |
| 4.31 | 2.54 | 5.70 |
| 8.63 | 2.48 | — |
| 12.94 | 1.53 | 8.41 |

Dus alleen bij de Zc-metingen vertoont $\Sigma_e(1 \text{ st.})$ een maximum. Bij de $M\mu$ -metingen is het verschil tussen $\Sigma_e(1 \text{ st.})$ en $\Sigma_e(6 \text{ st.})$ ook veel kleiner voor grote H_e , zoals uit tabel II,3 blijkt voor $H_e = 12.15 \text{ \AA}$. Wij komen hierop terug in deel c.

De afhankelijkheid van de remanentie van een aantal factoren werd nog nader bekeken.

1) *Tijdefecten*

Werd na het demagnetiseren de grootte van de remanentie gedurende geruime tijd gevolgd, dan nam hij vaak eerst iets toe, voordat hij ging afnemen door het toenemen van de temperatuur. Bijvoorbeeld werd de remanentie van praep. 2 gedurende het eerste uur na demagnetiseren uit het grootste veld ong. 10 % groter. Dit moet wellicht worden toegeschreven aan de inhomogene temperatuurverdeling, die door het warmtelek ontstaat. Het bolvormige praeparaat zit vastgeklemd in een glazen dopje en waarschijnlijk vindt de warmtetoevoer voornamelijk plaats van opzij. Hierdoor kan het koude deel van het praeparaat geleidelijk aan van de bolvorm gaan afwijken en meer de vorm aannemen van een langgerekte omwentelingsellipsoïde met omwentelingsas verticaal. Bij eenzelfde meetveld is het inwendige veld in een dergelijke ellipsoïde groter dan in een bol, zodat grotere remanenties verwacht kunnen worden.

Men kan zich voorstellen, dat de magnetisatie van het zout ook nog zou veranderen in tijden, die groot zijn t.o.v. de slingertijd van de galvanometer. In dat geval zou er wellicht verschil bestaan tussen metingen van remanenties, waarbij het meetveld in een snel tempo op en af wordt gezet en metingen, waarbij het meetveld na het opzetten lang ingeschakeld blijft. Met de Zc-galvanometer was geen verschil te ontdekken, indien de tussenpozen varieerden van 6 sec tot 9 min; met de $M\mu$ -galvanometer bleken tussenpozen van 1 tot 10 sec geen verschil te geven. Wel bleek, dat de magnetisaties bij kleine meetvelden abnormaal snel afnamen in de eerste seconden, nadat een groot meetveld was toegepast.

Verder werd nog onderzocht, of een afwijkende waarde van de magnetisatie of de remanentie werd gevonden, als de meetstroom meer geleidelijk door middel van een potentiometer (R_1 in fig. 4) werd in- en uitgeschakeld in plaats van plotseling met een schakelaar (S_1 in fig. 4). Er was geen verschil te constateren.

2) *Invloed van uitwendige velden*

Indien tijdens het meten van remanenties even een uitwendig veld van bv. enkele honderden \AA wordt in- en uitgeschakeld, bereikt de remanentie, nadat een enkele lus is beschreven, weer zijn oude waarde. Transversale velden geven in het geheel geen blijvende veranderingen. Grote longitudinale velden maken de uitslagen wel iets asymmetrisch. Dit zou men ook verwachten: wordt het meetveld ingeschakeld in de richting, waarin het grote veld gericht was, dan is de verandering van magnetisch moment iets kleiner dan indien het meetveld in tegengestelde richting wordt ingeschakeld. Deze asymmetrieën zijn slechts op te heffen door weer even een groot transversaal veld aan te brengen.

RECHTSTREEKSE METINGEN VAN REMANENTIES, zonder meetveld, onmiddellijk na het uitschakelen van de grote magneet werden ook uitgevoerd. Een voorlopige meting werd uitgevoerd aan een monokristal in de vorm van een omwentelingsellipsoïde (1.7 gram, assenverh. 1 : 2) opgesteld met de lange as in de richting van het veld van de grote magneet. In de praeparatuurruimte kon nu een spoel om de ellipsoïde worden omgeklapt. De inductiestoot werd ballistisch gemeten. Waarschijnlijk door de trillingen, veroorzaakt door het omklappen, werd het praeparaat snel warm. Na tien keer omklappen was geen remanentie meer aanwezig. Dit was de reden dat van verdere metingen op deze wijze werd afgezien. Als we aannamen, dat de remanentie bij het eerste omklappen nog zijn oorspronkelijke waarde had, bleek de remanentie bij $S = 0.24 R$ ongeveer 30 gauss cm^3/mol te zijn. Dit was wel onverwacht groot.

Later werden metingen verricht met spoelen buitenom de cryostaatglazen: een horizontale en een verticale spoel konden ter hoogte van het bolvormige praeparaat (3) worden aangebracht en weer weggetrokken. De metingen waren onnauwkeurig. De cryostaat was niet voldoende gefixeerd in de spoelen en bovendien was de inductiestoot ten gevolge van de remanentie van dezelfde orde van grootte als de stoot ten gevolge van inhomogene restvelden. De meting had ook slechts ten doel te controleren of de remanentie bij rechtstreekse meting dezelfde eigenschappen vertoonde als de remanentie, die door in- en uitschakelen van een meetveld werd

gemeten. Dit bleek inderdaad het geval. De rechtstreeks gemeten remanentie had dezelfde orde van grootte. Door even een verticaal veld in en uit te schakelen ging hij onmiddellijk verticaal staan. Zijn grootte nam toe, als het veld groter werd genomen, maar werd al spoedig constant. Na uitschakelen van velden van 6 \AA en 60 \AA vonden wij dezelfde waarde voor de remanentie.

c) HYSTERESISLUSSEN werden gemeten aan praep. 2 met de Zc-galvanometer. De metingen werden als volgt uitgevoerd. Vier keer werd een volledige lus in 24 stappen doorlopen. De gemeten uitslagen werden als functie van de tijd uitgezet, waarna op een gemiddelde tijd de 24 verschillende uitslagen uit de grafiek werden afgelezen. Een complete lus verkrijgt men door deze uitslagen met het juiste teken bij elkaar op te tellen. Wil de lus gesloten zijn, dan moet de totale algebraïsche som van de 24 uitslagen nul zijn. Dit was vrijwel steeds binnen de meetnauwkeurigheid het geval.

TABEL II

HYSTERESISLUSSEN VAN CHROOMALUIN

Velden in \AA , magnetische momenten in gauss cm^3/mol , oppervlak A in erg/mol .

| S/R | $(H_e)_{max}$ | σ_{max} | $\Sigma_e(6st)$ | $\Sigma_e(1st)$ | A | H_{max} | Σ | H_c | v |
|--|---------------|----------------|-----------------|-----------------|-------|-----------|----------|-------|------|
| 1. Lussen opgenomen met Zc-galvanometer, $(H_e)_{max} = 4.3 \text{\AA}$ | | | | | | | | | |
| 0.372 | 4.27 | 235 | 1.35 | — | 12.1 | 0.67 | 40 | 0.022 | 0.59 |
| 0.336 | 4.31 | 252 | 2.99 | — | 30.9 | 0.44 | 98 | 0.046 | 0.67 |
| 0.272 | 4.29 | 263 | 5.21 | — | 64.8 | 0.25 | 150 | 0.081 | 0.76 |
| 2. Lussen opgenomen met Zc-galvanometer, $(H_e)_{max} = 12.8 \text{\AA}$ | | | | | | | | | |
| 0.361 | 12.81 | 595 | 1.41 | — | 25 | 3.68 | 50 | 0.023 | 0.46 |
| 0.335 | 12.84 | 643 | 2.96 | — | 51 | 2.98 | 160 | 0.046 | 0.43 |
| 0.323 | 12.85 | 661 | 3.88 | — | 64 | 2.70 | 185 | 0.060 | 0.40 |
| 0.283 | 12.82 | 691 | 6.92 | — | 147 | 2.22 | 230 | 0.105 | 0.51 |
| 3. Lussen opgenomen met mollmicrogalvanometer | | | | | | | | | |
| 0.227 | 3.91 | 242 | 3.53 | 5.26 | 38.2 | 0.19 | 115 | 0.055 | 0.72 |
| 0.227 | 12.15 | 685 | 5.65 | 5.07 | 149.6 | 1.64 | 240 | 0.087 | 0.63 |

Met behulp van form. 7 van II, § 6, konden de uitslagen in σ 's worden omgerekend, waarbij dan natuurlijk ook het gecompenseerde deel van de uitslag meegeteld moest worden. Tabel II, 1 geeft drie lussen met $(H_e)_{max} = 4.3 \text{ O}$, afgelezen op $t_g = 15 \text{ min}$, als t_g de tijd voorstelt, verstreken na het moment van demagnetisatie. Voor en na de meting van de lussen werd de remanentie bij $H_e = 1.08 \text{ O}$ gemeten, door interpolatie werd zijn grootte op t_g bepaald. Uit het (Σ_e, S) -diagram van fig. 7 werd dan de voor elke lus opgegeven waarde van S/R afgelezen. Dank zij het feit, dat het oppervlak van een lus zo bijzonder klein is, kan men van de bij een lus behorende entropie spreken. In de tabel zijn bovendien opgenomen de totale magnetisatie, σ_{max} , de remanentie, Σ_e (6 st.), en het oppervlak, A . Verder is behalve H_e ook gegeven het veld H , gedefinieerd door $H = H_e - (4\pi/3) (\rho/M)\sigma/\mu_0$. De tweede term rechts stelt het ontmagnetiserende veld voor. H is aanmerkelijk kleiner dan H_e . Als wij de lussen uitzetten als functie van H_e , zijn ze zeer smal. Als wij ze daarentegen als functie van H uitzetten – dus met ‘Scherung’, zoals men ook lussen

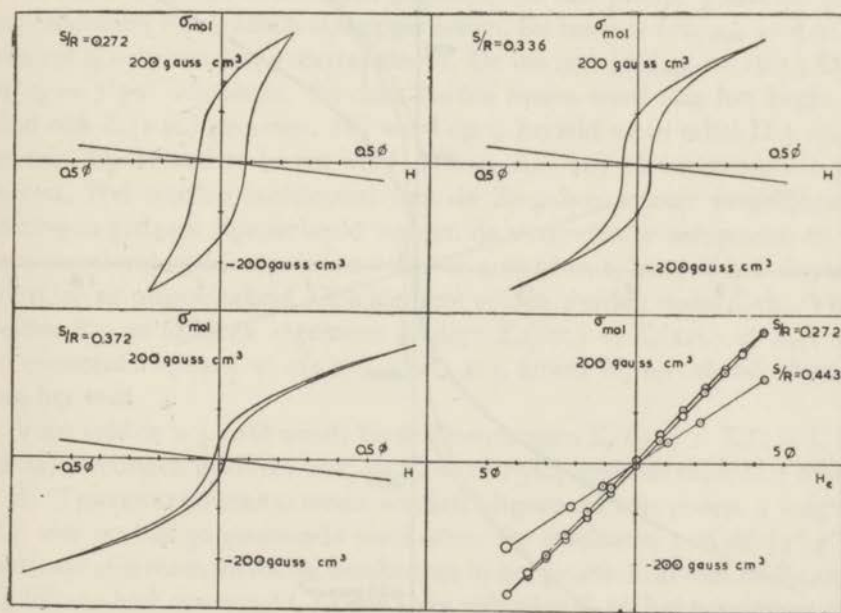


Fig. 8 Hysteresislussen van chromalumin. $H_e = 4.30 \text{ O}$. De lus bij $S = 0.272 R$ is links boven met ‘Scherung’, rechts onder zonder ‘Scherung’ getekend. Rechts beneden is bovendien een magnetisatiekromme bij een temperatuur even boven het curiepunt gegeven

van gewone ferromagnetische stoffen pleegt weer te geven -, hebben de lussen meer de bekende gedaante. Fig. 8 laat dit zien. Rechts onderaan is de lus bij de laagste temperatuur tegen H_e uitgezet, in de andere quadranten zijn de lussen tegen H uitgezet. De aangegeven lijn is de lijn $H_e = 0$. De remanenties in de lussen (σ tegen H) zijn natuurlijk veel groter dan Σ_e . Zij zijn ook in tabel II opgenomen en aangeduid met Σ . Daar het ontmagnetiserende veld van dezelfde orde van grootte is als H_e , kunnen kleine onnauwkeurigheden in σ , ρ , M of de factor van het ontmagnetiserende veld grote invloed hebben op de grootte van H en dienengevolge op Σ .

Verder vindt men in de tabel opgegeven het coërcitieve veld H_c , d.i. de doorsnijding met de H -as. H_c moet dus uit de lus worden afgeleid,

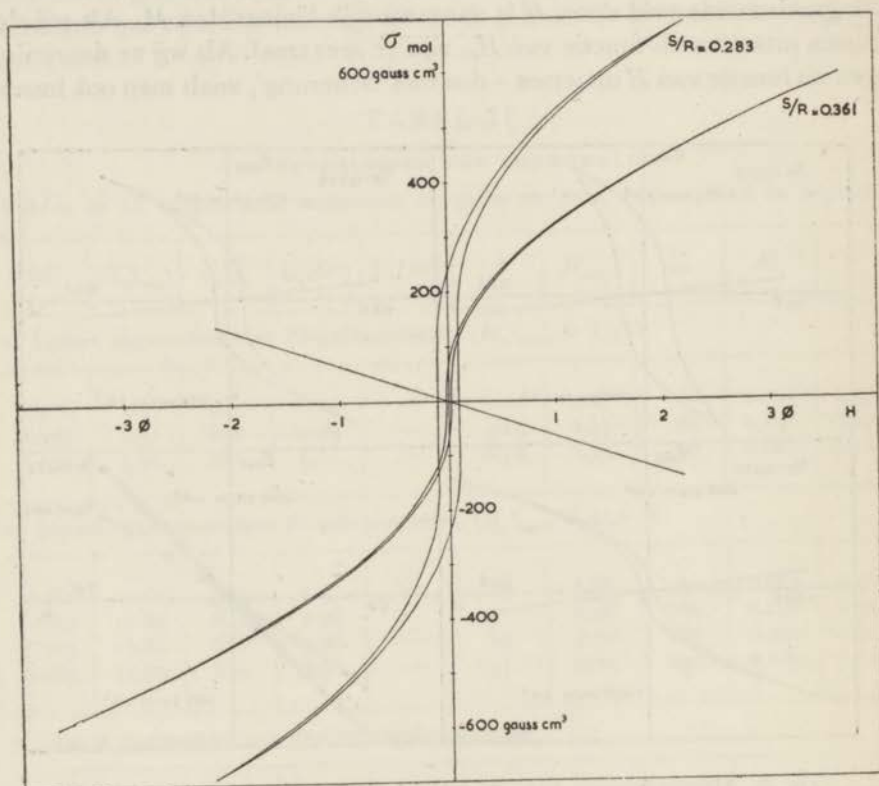


Fig. 9 Twee hysteresislussen van chromaluin bij $H_e = 12.95 \text{ O}$, getekend na 'Scherung'

maar ligt in het algemeen goed vast door de meetpunten bij $H_e = 0$ en de helling van de lus in de oorsprong. H_c nadert, evenals $\Sigma_e(6 \text{ st.})$, al spoedig een verzadigingswaarde, als $(H_e)_{max}$ toeneemt. Nu kan een factor $v = A/(4H_c \sigma_{max})$ ingevoerd worden, die een indruk geeft van de vorm van de lus. Voor een lus met constante breedte ($2 H_c$) is v gelijk 1. Als de breedte lineair met de magnetisatie afneemt is $v = \frac{1}{2}$. Hoe sneller de breedte met toenemende magnetisatie afneemt, des te kleiner is v . Uit de tabel blijkt, dat v voor de lussen met $(H_e)_{max} = 4.3 \text{ } \emptyset$ toeneemt met afnemende temperatuur. In tabel II,2 staan de lussen met $(H_e)_{max} = 12.8 \text{ } \emptyset$. Ze zijn eveneens met de Zc-galvanometer aan praep. 2 opgenomen, $t_g = 14 \text{ min.}$ Men ziet, dat v hier belangrijk kleiner is: v neemt af, als $(H_e)_{max}$ groter wordt genomen. Door de kleine breedte van de uiteinden van de lus is A , en dus v , hier niet zo nauwkeurig te bepalen. Een gedetailleerd overzicht van de lussen met alle meetpunten vindt men in ref. no. 2. In fig. 9 zijn de lus bij de hoogste en de lus bij de laagste temperatuur uitgezet tegen H .

In tabel II,3 zijn twee lussen gegeven, die aan praep. 3 met de $M\mu$ -galvanometer fotografisch zijn opgenomen. De lus met $(H_e)_{max} = 3.91 \text{ } \emptyset$ kon tot $t_g = 0$ worden geëxtrapoleerd. De lus met $(H_e)_{max} = 12.15 \text{ } \emptyset$ is op $t_g = 7'30''$ afgelezen. Bij deze laatste lussen werd aan het begin en eind ook $\Sigma_e(1 \text{ st.})$ gemeten. Hij werd op t_g herleid en in tabel II,3 opgenomen. Bij de andere lussen werd, helaas, $\Sigma_e(1 \text{ st.})$ niet systematisch gemeten. Wel werden incidenteel met de Zc-galvanometer vergelijkende metingen gedaan. Bijvoorbeeld werden de magnetische momenten en de remanenties vergeleken, als een veld van $4.30 \text{ } \emptyset$ in 1, in 2, en in 6 stappen werd in- en uitgeschakeld. Ook kleinere velden werden onderzocht. Voor velden $\leq 4.30 \text{ } \emptyset$ bleek algemeen geldig: $\Sigma_e(6\text{st.}) < \Sigma_e(2\text{st.}) < \Sigma_e(1 \text{ st.})$ en eveneens: $\sigma(6 \text{ st.}) < \sigma(2 \text{ st.}) < \sigma(1 \text{ st.})$, zowel bij op- als bij afzetten van het veld.

Voor velden $> 4.30 \text{ } \emptyset$ wordt bij de Zc-metingen $\Sigma_e(6\text{st.}) > \Sigma_e(1 \text{ st.})$. Bij de $M\mu$ -metingen geldt dit ook, als $H_e = 12.15 \text{ } \emptyset$, zoals uit tabel II,3 blijkt.

d) TEMPERATUURBEPALINGEN werden uitgevoerd aan praep. 2 volgens alle vier op blz. 30 genoemde methoden. De resultaten van de (χ', χ'') -methode zijn reeds uitvoerig beschreven in het proefschrift van DE KLERK. Zij blijven hier onvermeld. In een klein gebied vlak bij het maximum van χ' kon de (χ'', χ'') -methode worden toegepast. De gebruikte frequentie was 225 Hz. Tabel III geeft de resultaten. De spreiding in T is vrij groot, maar de aansluiting met de andere bepalingen is goed. Er kon geen correctie voor het warmtelek worden aangebracht.

TABEL III

TEMPERATUURBEPALINGEN AAN CHROOMALUIN VOLGENS DE (χ'', χ''') -METHODE

| t | $\Delta S/R$ | $10^6 \times \Delta Q/R$ | \bar{S}/R | T |
|-------------------|--------------|--------------------------|-------------|--------|
| 1' 9" tot 2' 49" | 0.0079 | 35.1 | 0.390 | 0.0044 |
| 0' 36" tot 2' 15" | 0.0100 | 35.0 | 0.390 | 0.0035 |
| 0' 56" tot 2' 12" | 0.0070 | 27.5 | 0.389 | 0.0039 |

In het gebied, waar de remanenties van belang werden, kon een aantal bepalingen volgens de (Σ, χ''') -methode worden gedaan. Dit gebied sluit goed aan bij het traject, waar de (χ'', χ''') -methode kon worden toegepast. De remanenties bij $H_e = 1.08 \text{ O}$ werden als thermometrische parameter gebruikt. De warmtetoevoer geschiedde met een wisselveld van 180 Hz, $H_0 = 0.305 \text{ O}$. Tabel IV geeft een overzicht.

TABEL IV

TEMPERATUURBEPALINGEN AAN CHROOMALUIN VOLGENS DE (Σ, χ''') -METHODE

| t | $\Delta \Sigma_e$ | $\Delta S/R$ | $10^6 \times \Delta Q/R$ | \bar{S}/R | T |
|-------------------|-------------------|--------------|--------------------------|-------------|--------|
| 3' 56" tot 5' 25" | 0.33 | 0.015 | 55.6 | 0.372 | 0.0037 |
| 3' 41" tot 5' 19" | 0.26 | 0.018 | 62.3 | 0.326 | 0.0035 |
| 3' 24" tot 5' 5" | 0.22 | 0.019 | 62.2 | 0.305 | 0.0033 |
| 2' 45" tot 4' 15" | 0.15 | 0.019 | 55.8 | 0.257 | 0.0029 |

TABEL V

TEMPERATUURBEPALINGEN AAN CHROOMALUIN MET HYSTERESISSTOKEN

| Aantal lussen | $\Delta \Sigma_e$ | $\Delta S/R$ | $10^6 \times \Delta Q/R$ | \bar{S}/R | T |
|---------------|-------------------|--------------|--------------------------|-------------|--------|
| 200 in 4 min. | 0.13 ⁵ | 0.005 | 17.0 | 0.382 | 0.0034 |
| 200 in 4 min. | 0.45 | 0.024 | 52.0 | 0.352 | 0.0022 |
| 200 in 3 min. | 0.53 | 0.033 | 69.0 | 0.337 | 0.0021 |
| 200 in 5 min. | 0.54 | 0.039 | 93.0 | 0.319 | 0.0024 |
| 200 in 5 min. | 0.55 | 0.048 | 122.0 | 0.296 | 0.0025 |
| 200 in 8 min. | 0.41 | 0.043 | 145.0 | 0.277 | 0.0034 |
| 200 in 4 min. | 0.55 | 0.057 | 145.0 | 0.276 | 0.0025 |
| 100 in 2 min. | 0.22 | 0.025 | 73.5 | 0.276 | 0.0029 |

Tenslotte werden enige temperatuurbepalingen gedaan volgens de (Σ, A) -methode. De remanentie bij $H_e = 1.08 \text{ O}$ werd weer als thermometer gebruikt. Een bekende hoeveelheid warmte werd toegevoerd door het zout 100 of 200 maal een lus van 4.32 O te laten doorlopen met een snelheid van ong. 50 lussen per min. De lussen van 4.32 O werden gekozen, omdat hiervoor het verschil tussen $\Sigma_e(1 \text{ st.})$ en $\Sigma_e(6 \text{ st.})$ betrekkelijk klein was. Het oppervlak van de lussen van tabel II,1 werd uitgezet tegen $\Sigma_e(H_e = 1.08 \text{ O})$. Uit deze grafiek werd nu bij elke gemeten verandering van Σ_e bepaald, hoeveel warmte gemiddeld per lus werd toegevoerd. Tabel V geeft de resultaten. Men moet deze metingen voornamelijk zien als een contrôle op de andere methoden van temperatuurbepalingen, waar de warmtetoever rechtstreeks uit de verliezen wordt bepaald. Bovendien nemen ze meer tijd in beslag. Een correctie voor het warmtelek kon niet worden aangebracht. Fig. 10 geeft een overzicht van de resultaten van de temperatuurbepalingen volgens de eerste drie methoden in een (S, T) -grafiek, waarin bovendien de T^* -waarden, die volgen uit $T^* = C/\chi'$, zijn

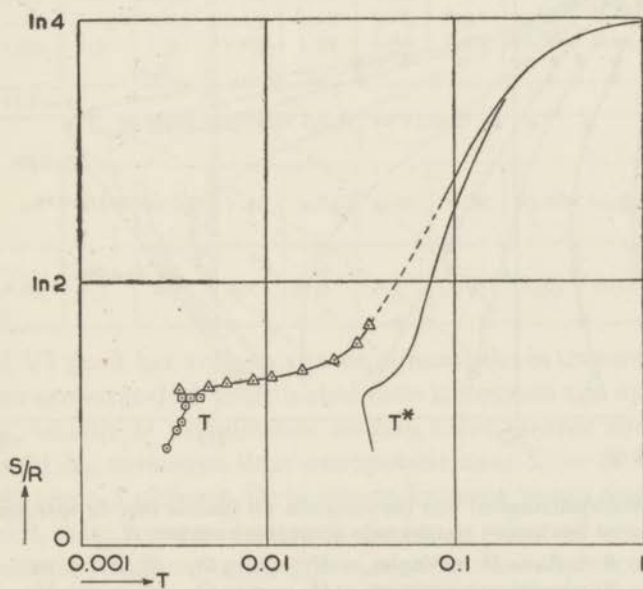


Fig. 10 Verband tussen de thermodynamische en magnetische temperatuur en de entropie bij chromaluin

- \triangle T , bepaald volgens de (χ', χ'') -methode,
- \square T , bepaald volgens de (χ'', χ''') -methode,
- \circ T , bepaald volgens de (Σ, χ'') -methode

getekend. Opvallend is het grote verschil tussen T en T^* bij de lage temperaturen. Als curietemperatuur leiden wij uit deze grafiek af 0.0040 ± 0.0004 °K ($S = 0.40 R$).

c) METINGEN IN UITWENDIGE VELDEN werden voornamelijk verricht aan praep. 4, beneden het curiepunt met de MO-galvanometer, daarboven met de wisselstroommeetbrug. Fig. 11 geeft het verloop van de susceptibiliteit ($H_e = 0.33 \text{ O}$, $H_o = 0.19 \text{ O}$) met de entropie voor een aantal transversale velden, H_{ext} . De figuur werd als volgt verkregen. Na een demagnetisatie werden de susceptibiliteiten in 14 verschillende velden gemeten, dit werd twee keer herhaald. De metingen werden geëxtrapoleerd

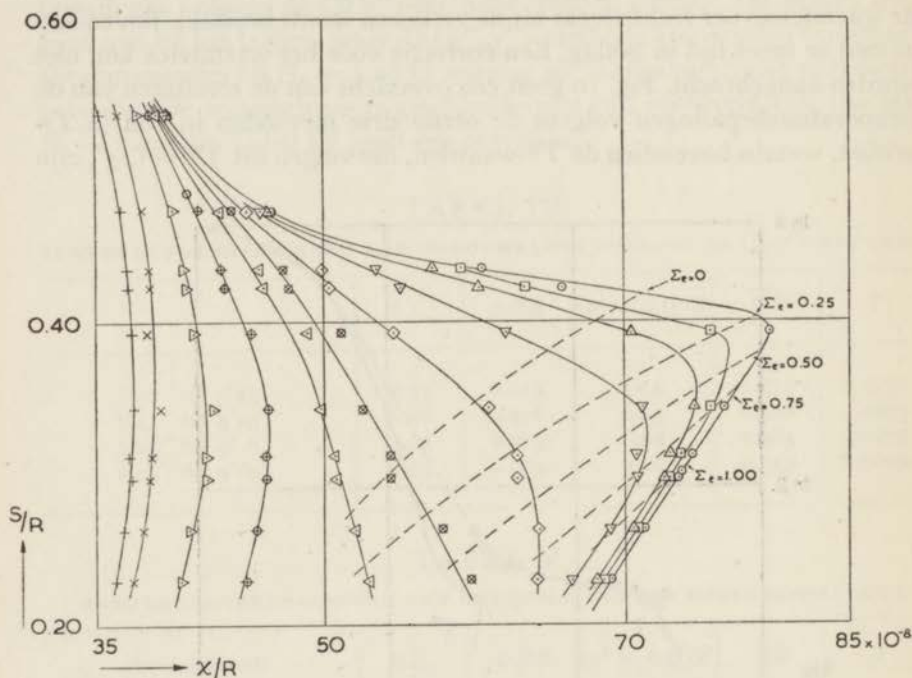


Fig. 11 Susceptibiliteiten van chroomaluin als functie van de entropie voor een aantal transversale uitwendige velden, H_{ext}

$S < 0.40 R$: ballistische metingen, $H_e = 0.33 \text{ O}$, $T_o = 1.3 \text{ sec}$.

$S > 0.40 R$: wisselstroommetingen, $H_o = 0.19 \text{ O}$, $\nu = 225 \text{ Hz}$.

- | | | |
|------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| ○ $H_{ext} = 0 \text{ O}$, | □ $H_{ext} = 2 \text{ O}$, | △ $H_{ext} = 4 \text{ O}$ |
| ▽ $H_{ext} = 8 \text{ O}$, | ◇ $H_{ext} = 14 \text{ O}$, | ⊗ $H_{ext} = 20 \text{ O}$ |
| △ $H_{ext} = 25 \text{ O}$, | ⊕ $H_{ext} = 35 \text{ O}$, | ▷ $H_{ext} = 50 \text{ O}$ |
| × $H_{ext} = 75 \text{ O}$, | + $H_{ext} = 100 \text{ O}$. | |

De streeplijnen zijn lijnen van constante remanentie, Σ_e

naar het tijdstip van demagnetisatie. De geëxtrapoleerde susceptibiliteiten werden tegen het veld uitgezet. Uit deze grafieken werden de in fig. 11 getekende punten afgelezen. Men ziet, dat de susceptibiliteiten bij de lagere temperaturen in een veld snel afnemen. Het maximum verplaatst zich met toenemend veld naar lagere temperaturen om al spoedig geheel te verdwijnen.

TABEL VI

REMANENTIES VAN CHROOMALUIN IN TRANSVERSALE UITWENDIGE VELDEN

| Σ_e in gauss cm^3/mol bij $H_e = 0.33 \emptyset$ | | | | | | | | | | $H_{1/2}$ \emptyset | H_g \emptyset |
|---|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|--------------------------|----------------------|
| $\frac{H_{ext}}{\emptyset}$ S/R | 0 | 0.40 | 0.83 | 1.38 | 2.78 | 4.10 | 8.13 | 13.36 | 25.45 | | |
| 0.392 | 0.42 | 0.35 | 0.35 | 0.22 | 0.14 | 0.07 | — | — | — | 1.6 | 5.4 |
| 0.343 | 0.87 | 0.85 | 0.82 | 0.82 | 0.76 | 0.72 | 0.37 | 0.11 | — | 8.1 | 15.2 |
| 0.312 | 0.94 | 0.99 | 0.99 | 0.94 | 0.90 | 0.87 | 0.67 | 0.31 | — | 10.8 | 19.0 |
| 0.297 | 1.02 | 1.01 | 0.99 | 0.98 | 0.98 | 0.94 | 0.70 | 0.42 | — | 11.7 | 20.8 |
| 0.263 | 1.14 | 1.14 | 1.15 | 1.15 | 1.10 | 1.15 | 0.91 | 0.67 | 0.16 | 15.4 | 27.7 |
| 0.230 | 1.29 | 1.3 | 1.3 | 1.25 | 1.32 | 1.30 | 1.12 | 0.86 | 0.25 | 17.6 | 30.5 |

| Σ_e in gauss cm^3/mol bij $H_e = 1.00 \emptyset$ | | | | | | | | | | H_g \emptyset |
|---|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|----------------------|
| $\frac{H_{ext}}{\emptyset}$ S/R | 0 | 0.40 | 0.85 | 1.40 | 2.84 | 4.32 | 8.82 | 15.28 | 24.50 | |
| 0.220 | 2.63 | 2.3 | 2.3 | 2.2 | 2.3 | 2.1 | 1.9 | 1.35 | 0.54 | 31.3 |

Tabel VI geeft het verloop van de remanenties in transversale velden. Ook deze nemen snel af. In de laatste twee kolommen zijn opgegeven: het veld $H_{1/2}$, waarin de remanenties tot hun halve waarde zijn afgenomen, en het veld H_g , verkregen door extrapolatie naar $\Sigma_e = 0$. In fig. 12 zijn $H_{1/2}$ en H_g tegen S uitgezet. De buitenste kromme vormt dus de grens van het gebied, waar hysteresis optreedt. In fig. 11 zijn nog een aantal lijnen van constante remanentie opgegeven, nl. voor $\Sigma_e = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ en 1.00 gauss cm^3/mol (streeplijnen). Het blijkt dat het maximum in de susceptibiliteit steeds binnen het hysteresisgebied valt. De beïnvloeding van de uitslag van de galvanometer door relaxatieverschijnselen constateerden wij ook alleen binnen het hysteresisgebied.

Door zeer kleine velden wordt de remanentie weinig beïnvloed, vaak

vonden we zelfs een kleine toeneming in velden van de orde van grootte van H_e . Voor een juiste bepaling van Σ_e in uitwendig veld o is een aardveldcompensatie tot op enkele procenten dus wel alleszins voldoende.

Oriënterende metingen in longitudinale uitwendige velden wezen uit, dat de remanenties hierin eveneens snel uitsterven. Voor H_g werden praktisch dezelfde waarden gevonden.

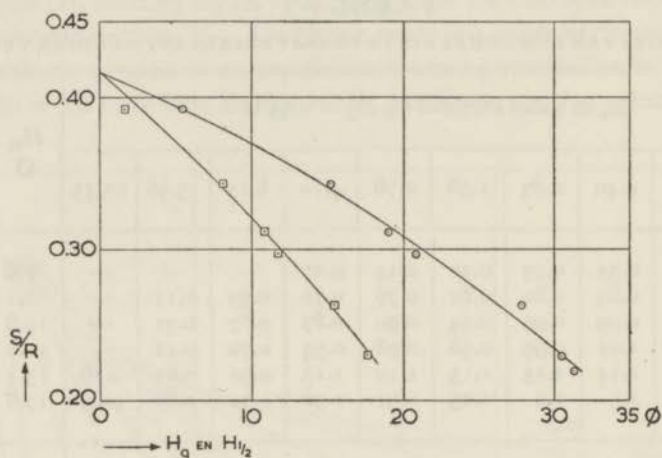


Fig. 12 Het verloop van de velden H_g en $H_{1/2}$ met de entropie S bij chromaluin

§ 3 IJZERAMMONIUMALUIN

Twee verschillende praeparaten werden onderzocht:

1) een bolvormig reservoir gevuld met kleine kristalletjes die verkregen waren door omkristalliseren van door Kahlbaum geleverd aluin, zuiverheid 'purissimum'.

2) een massieve omwentelingsellipsoïde, die geslepen werd uit een groot brok polykristallijn materiaal van onbekende zuiverheid. De assenverhouding was 1 : 2, de lange as werd in de richting van het meetveld geplaatst.

Het inblazen van de praeparaten moest bijzonder voorzichtig gebeuren, daar ijzeraluin al bij kleine temperatuurverhogingen bruin verkleurt.

a) SUSCEPTIBILITEITSMETINGEN

In fig. 13 is het verloop van de susceptibiliteiten χ , χ' en χ'' als functie van de entropie grafisch weergegeven. Hierbij is ook gebruik gemaakt van

metingen van χ' , die in 1939 bij $\nu = 50$ Hz en bij merendeels hogere temperaturen werden uitgevoerd⁹. De aansluiting met de nieuwe metingen is goed. χ werd berekend door de gemiddelde verandering van het magnetisch moment bij inschakelen ($\Delta\sigma_1$) en bij uitschakelen ($\Delta\sigma_2$) van een meetveld te delen door dit veld, dus $\chi = (\Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2)/2 H_e$. De entropie werd uit de grootte van het veld en de temperatuur op het moment van

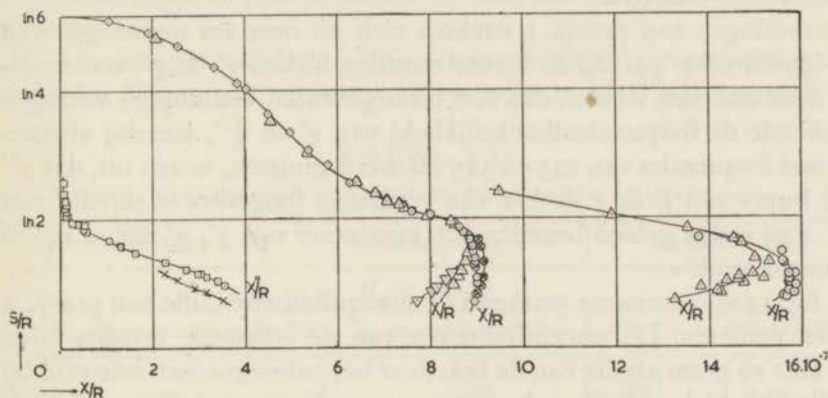


Fig. 13 Susceptibiliteiten van ijzeraluin als functie van de entropie. χ''/R is op een tien maal vergrote schaal getekend. De beide krommen rechts hebben betrekking op de ellipsoïde, de andere krommen slaan op het bolvormige praeparaat

- | | |
|---|--|
| χ/R : $\otimes H_e = 1.08 \text{ O}$, | $\odot H_e = 4.31 \text{ O}$, |
| χ'/R : $\nabla H_e = 0.182 \text{ O}$, | $\triangle H_e = 0.610 \text{ O}$, $\nu = 225 \text{ Hz}$, |
| χ''/R : $\times H_e = 0.182 \text{ O}$, | $\square H_e = 0.610 \text{ O}$, $\nu = 225 \text{ Hz}$, |
| \diamond metingen van χ' van 1939, | $\nu = 50 \text{ Hz}$ ⁹ |

demagnetiseren berekend met behulp van form. 4 van hfdst. I ($s = 5/2$, $g = 2$). Voor de entropie van het kristalrooster werd de in vroegere metingen⁹ bepaalde waarde, $0.12 \cdot 10^{-3} T^3 R$, gekozen, voor de bijdrage van de elektrische en de magnetische wisselwerkingen werd $-0.0064 T^{-2} R$ (splittingsparameter $\delta = 0.18 \text{ }^\circ\text{K}$) genomen.

Het gedrag van de susceptibiliteiten is als volgt te beschrijven. In de buurt van $S = R \ln 2$ nemen χ en χ' sterk toe. Beneden $R \ln 2$ worden χ en χ' verschillend, χ' is kleiner dan χ . Beide bereiken een maximum. Bovendien worden ze afhankelijk van de amplitudo van het meetveld en wel bleek:

$$\chi(H_e = 1.08 \text{ O}) > \chi(H_e = 2.16 \text{ O}) > \chi(H_e = 4.31 \text{ O}),$$

$$\chi'(H_e = 0.182 \text{ O}) < \chi'(H_e = 0.610 \text{ O}).$$

Het maximum van χ ligt lager dan het maximum van χ' en is minder

uitgesproken. De plaats van het maximum van χ is ook afhankelijk van het meetveld, voor grotere H_e ligt het bij kleinere entropie. Het maximum van χ' ligt bij $S = 0.56 R$.

Beneden $R \ln 2$ neemt χ'' heel sterk toe, maar blijft van een andere orde van grootte dan χ' . De verhouding χ''/χ' wordt maximaal 0.046 bij $S = 0.26 R$, $H_o = 0.182 \text{ O}$. Evenals χ' is χ'' kleiner voor $H_o = 0.182 \text{ O}$ dan voor $H_o = 0.610 \text{ O}$.

De metingen aan praep. 1 strekten zich uit over zes meetdagen van 17-2-'49 tot 28-4-'49. Op de laatste meetdag bleken χ' en χ'' wat verlopen, deze waarden werden dus niet meer gebruikt. Voorlopige metingen betreffende de frequentieafhankelijkheid van χ' en χ'' , waarbij afwisselend met frequenties van 225 en 525 Hz werd gemeten, wezen uit, dat χ'' in de buurt van $R \ln 2$ sterker van ν afhangt (ongeveer evenredig met $\nu^{0.75}$), dan in het gebied beneden het maximum van χ' . χ' neemt iets af met toenemende ν .

In fig. 13 zijn eveneens getekend de susceptibiliteiten, die aan praep. 2 werden gemeten. De susceptibiliteiten van de ellipsoïde worden bijna twee keer zo groot als die van de bol, daar het ontmagnetiserende veld bij de ellipsoïde kleiner is, maar het algemene verloop van de susceptibiliteiten is hetzelfde als bij de bol. Het maximum van χ' ($H_o = 0.610 \text{ O}$) ligt bij $S = 0.45 R$, het maximum van χ ($H_e = 4.31 \text{ O}$) ligt bij $0.37 R$.

Bij de entropieberekeningen werd gecorrigeerd voor het ontmagnetiserende veld en het lorentzveld door bij $T_1 0.015 \text{ }^\circ\text{K}$ op te tellen. Bij de calibratie werd $\Delta = 0.0307 \text{ }^\circ\text{K}$ genomen (zie II, § 6).

Van χ'' zijn slechts weinig waarden gemeten. Eén meetpunt zou wijzen op een maximum van χ'' bij lage entropie. Dit is waarschijnlijk niet reëel. De verhouding χ''/χ' bereikt ook hier weer een waarde van ong. 0.05. Rekenen wij de ballistische susceptibiliteiten van de ellipsoïde om in T^* -waarden voor een bol volgens $T^* = 0.0307 + C/\chi$ dan blijkt, dat deze T^* -waarden groter zijn dan die, welke uit de aan praep. 1 (eveneens met $H_e = 4.31 \text{ O}$) gemeten susceptibiliteiten volgen. Het verschil is voor S tussen $0.25 R$ en $0.60 R$ vrijwel constant en wel 0.0054 . De onnauwkeurigheid in de hellingen van de calibraties kan slechts tot een verschil van ong. 0.001 leiden. Ook de afhankelijkheid van χ van het veld kan maar een kleine rol spelen. Men is geneigd hieruit te concluderen, dat de theorie van BREIT althans voor de grotere susceptibiliteiten niet meer geldt (zie ook IV, § 1). Het verschil van 0.0054 zou betekenen, dat men bij een bol gevuld met poeder $\Delta = 0.0054 = 0.08 (4\pi/3) (\rho/M)C/\mu_0$ zou moeten kiezen. De calibratie kan hieromtrent geen uitsluitsel geven, hoewel het

interessant is, dat met deze Δ onze punten nog wat beter op een rechte lijn kwamen te liggen. Dit neemt niet weg, dat het punt bij de laagste temperatuur (1.1°K) zowel bij de calibratie van de bol als van de ellipsoïde steeds iets buiten de lijn viel. Ook BLEANEY en HULL¹⁰ merken op, dat ijzeraluin misschien niet geheel aan een curiewet voldoet in het heliumgebied. Indien wij voor de calibratie slechts de punten boven 1.5°K gebruikten, lagen de punten binnen de meetnauwkeurigheid volledig op een rechte lijn.

b) Aan praep. 1 werden op drie achtereenvolgende meetdagen remanenties bij $H_e = 4.31 \text{ O}$ gemeten. Zij worden in tabel VII gegeven. Op

TABEL VII

REMANENTIES VAN IJZERALUIN, BOLVORMIG PRAEPARAAT

| 24 Februari 1949 | | 10 Maart 1949 | | 24 Maart 1949 | |
|------------------------|--|---------------|--|---------------|--|
| $H_e = 4.31 \text{ O}$ | | | | | |
| S/R | Σ_e in gauss cm^3/mol | S/R | Σ_e in gauss cm^3/mol | S/R | Σ_e in gauss cm^3/mol |
| 0.583 | 0.55 | 0.718 | -0.08 | 0.586 | 0.70 |
| 0.464 | 1.43 | 0.649 | 0.00 | 0.518 | 1.29 |
| 0.378 | 1.97 | 0.622 | 0.17 | 0.450 | 1.80 |
| 0.332 | 2.31 | 0.544 | 1.04 | 0.435 | 2.03 |
| 0.291 | 2.62 | 0.542 | 1.05 | 0.360 | 2.42 |
| 0.266 | 2.87 | 0.484 | 1.63 | 0.349 | 2.63 |
| | | 0.437 | 1.93 | 0.261 | 3.36 |
| | | 0.357 | 2.57 | 0.258 | 3.47 |
| | | 0.262 | 3.27 | | |

10 Maart waren ze ongeveer 15% groter dan op 24 Februari (de tweede dag, waarop aan het praeparaat werd gemeten). Op 24 Maart waren ze niet verder verlopen. De plaats van het curiepunt verliep niet merkbaar. In fig. 14 zijn de remanenties voor een aantal verschillende meetvelden getekend. Hieruit blijkt, dat Σ_e voor alle velden vrijwel lineair toeneemt met afnemende entropie. Voor $H_e = 1.08 \text{ O}$, 2.16 O en 4.31 O is het curiepunt onafhankelijk van het meetveld, het ligt bij $S = 0.64 R$. Evenals bij chroomaluin liggen de maxima van χ en χ' iets lager. Voor de grotere meetvelden wordt $\Sigma_e = 0$ al bij een lagere waarde van de entropie bereikt. Als we onder 'het' curiepunt verstaan het punt, waar de remanenties bij kleine meetvelden verdwijnen, dan kunnen we de situatie als volgt beschrijven. Dicht onder het curiepunt vertoont Σ_e als functie van H_e een maximum. Dit maximum verplaatst zich bij afnemende entropie

naar grotere velden, geheel analoog aan de uitkomsten van de Zc-metingen bij chroomaluin. Bij de laagste temperaturen blijft de remanentie echter toenemen met het veld.

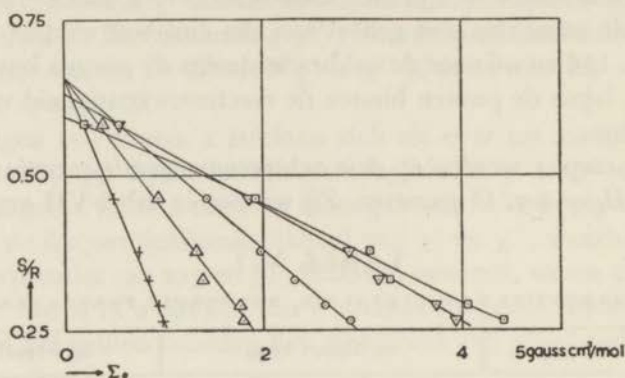


Fig. 14 Remanenties van de ijzeraluinbol als functie van de entropie

$$\begin{array}{ll}
 + H_e = 1.08 \text{ O}, & \nabla H_e = 8.63 \text{ O}, \\
 \triangle H_e = 2.16 \text{ O}, & \square H_e = 12.94 \text{ O}, \\
 \odot H_e = 4.31 \text{ O}, &
 \end{array}$$

In de buurt van het curiepunt treden bij grote velden kleine negatieve waarden voor Σ_e op. Bij chroomaluin vonden wij deze 'negatieve remanenties' niet, maar daar werden in de omgeving van het curiepunt ook geen metingen met $H_e > 4.32 \text{ O}$ verricht. In één geval controleerden we, of ook negatieve remanenties optraden, als het meetveld niet in één stap maar in zes ongeveer gelijke stappen werd in- en uitgeschakeld. In het betreffende geval was $\Sigma_e(1\text{st.}) = -0.46 \text{ gauss cm}^3/\text{mol}$ (bij $H_e = 12.08 \text{ O}$ en $S = 0.735 R$). Binnen de meetnauwkeurigheid ($0.08 \text{ gauss cm}^3/\text{mol}$) bleek $\Sigma_e(6\text{ st.}) = 0$.

Ook bij praep. 2 verliep de remanentie practisch lineair met de entropie. Bij de laagste temperaturen nam hij iets sterker toe. Men vindt de resultaten in fig. 15. De metingen strekten zich uit van $25.5\text{-}49$ tot $17.11\text{-}49$, in de loop van dit halve jaar veranderden de waarden van Σ_e niet merkbaar. Dit is nog eens een aanwijzing, dat metingen aan massieve praeparaten sterk de voorkeur verdienen (zie IV, blz. 75).

Uit het verloop van de remanenties voor $H_e = 4.31 \text{ O}$ volgt, dat ze verdwijnen bij $S = 0.61^5 R$. Willen we deze waarde vergelijken met de waarde voor praep. 1, dan moeten we eerst nagaan, welke uitwendige velden in de beide gevallen aequivalent zijn, d.w.z. tot eenzelfde inwendig

veld leiden. Uit de vergelijking $H = H_e - \varepsilon \rho \sigma / M \mu_0$ vinden we, dat $H_e = 4.31 \text{ O}$ bij de ellipsoïde (waar $\varepsilon = 2.18$) overeenkomt met een H_e van ong. 8.0 O bij de bol. Indien we voor deze twee gevallen de entropieën,

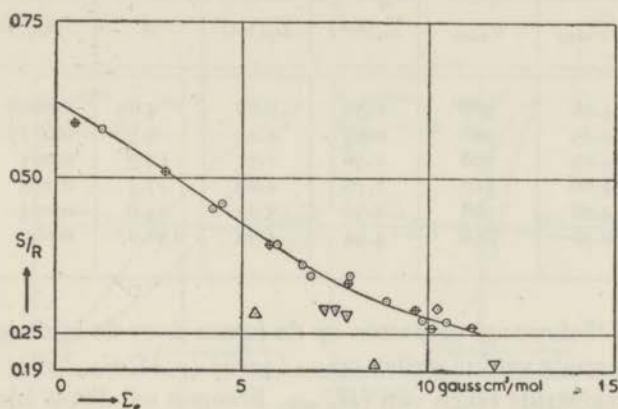


Fig. 15 Remanenties van de ellipsoïde van ijzeraluin als functie van de entropie

- $\triangle H_e = 1.69 \text{ O}, \quad \nabla H_e = 3.38 \text{ O},$
 $H_e = 4.31 \text{ O}: \oplus 25.5.50, \odot 2.6.50, \ominus 10.6.50,$
 $\diamond H_e = 6.77 \text{ O} \text{ (niet getekend: } S/R = 0.198; \Sigma_e = 18.09)$

waar de remanenties verschijnen, nagaan, vinden we binnen de meetnauwkeurigheid volkomen overeenstemming. De orde van grootte van de remanenties in beide praeparaten is ook dezelfde, hoewel de remanenties van praep. 2 wel ongeveer twee maal zo groot zijn.

Aan praep. 2 werd Σ_e slechts gemeten bij entropieën beneden $0.59 R$, zodat niet is onderzocht, of ook hier negatieve remanenties voorkwamen.

c) ZES HYSTERESISLUSSEN werden aan praep. 1 gemeten, vijf met $(H_e)_{max} = 4.26 \text{ O}$, één met $(H_e)_{max} = 12.78 \text{ O}$. De uitwerking is gebeurd zoals voor chromaluin is beschreven (blz. 38), $t_g = 8 \text{ min}$. Tabel VIII geeft de resultaten. Het blijkt, dat $\Sigma_e(1 \text{ st.})$ steeds iets groter is dan $\Sigma_e(6 \text{ st.})$. Ook de magnetisatie is, in 1 stap gemeten, enkele procenten groter dan de totale magnetisatie, die in 6 stappen wordt gemeten. Wel vertoont deze laatste ook een maximum als functie van S , dat op vrijwel dezelfde plaats ligt.

Het oppervlak A blijkt voor de kleine lussen vrijwel lineair met S te verlopen. Σ_e , en dientengevolge H_c , doen dit eveneens. A neemt dus ongeveer evenredig met H_c toe, dus $v(= A/4H_c\sigma_{max})$ blijft vrijwel constant.

TABEL VIII

HYSTERESISLUSSEN VAN IJZERALUIN, BOLVORMIG PRAEPARAAT

Velden in \emptyset , magnetische momenten in gauss cm³/mol, oppervlak A in erg/mol.

| S/R | $(H_e)_{max}$ | σ_{max} | $\Sigma_e(6st)$ | $\Sigma_e(1st)$ | A | H_c | v |
|-------|---------------|----------------|-----------------|-----------------|-------|--------|------|
| 0.592 | 4.26 | 306 | 0.50 | 0.67 | 4.65 | 0.0068 | 0.56 |
| 0.525 | 4.25 | 308 | 0.93 | 1.22 | 9.5 | 0.0127 | 0.61 |
| 0.464 | 4.25 | 308 | 1.56 | 1.71 | 13.9 | 0.021 | 0.53 |
| 0.394 | 4.26 | 310 | 1.79 | 2.28 | 17.3 | 0.024 | 0.57 |
| 0.275 | 4.26 | 308 | 2.56 | 3.25 | 24.8 | 0.034 | 0.59 |
| 0.248 | 12.78 | 898 | 4.94 | 5.32 | 130.0 | 0.067 | 0.54 |

Indien wij 'Scherung' toepassen op de lussen door de bijdrage van het ontmagnetiserende veld te stellen op $-(4\pi/3)(\rho/M)\sigma/\mu_0$ krijgt zelfs H_{max} nog het tegengestelde teken van $(H_e)_{max}$. Brengen wij de op blz. 48 afgeleide 'empirische' correctie $-0.92(4\pi/3)(\rho/M)\sigma/\mu_0$ voor het ontmagnetiserende veld van een poederbol aan, dan is de gedaante van de lussen - (σ tegen H) in overeenstemming met de vorm van de lussen, die aan de ellipsoïde werden bepaald. Tabel IX geeft een overzicht van de negen aan praep. 2 gemeten lussen, $t_g = 12$ min. Voor de 'Scherung' is $\varepsilon = 2.18$

TABEL IX

HYSTERESISLUSSEN VAN IJZERALUIN, ELLIPSOÏDE

Velden in \emptyset , magnetische momenten in gauss cm³/mol, oppervlak A in erg/mol.

| S/R | $(H_e)_{max}$ | σ_{max} | $\Sigma_e(6st)$ | $\Sigma_e(1st)$ | A | H_{max} | Σ | H_c | v |
|-------|---------------|----------------|-----------------|-----------------|-------|-----------|----------|-------|------|
| 0.468 | 4.26 | 540 | 3.72 | 3.93 | 39.1 | 0.108 | 310 | 0.029 | 0.63 |
| 0.366 | 4.26 | 544 | 6.26 | 6.80 | 67.3 | 0.078 | 412 | 0.047 | 0.66 |
| 0.274 | 4.26 | 534 | 7.73 | 10.12 | 93.5 | 0.149 | 303 | 0.060 | 0.73 |
| 0.290 | 1.69 | 208 | 3.79 | 5.97 | 18.4 | 0.089 | 97 | 0.030 | 0.74 |
| 0.299 | 3.40 | 422 | 6.62 | 7.03 | 59.5 | 0.149 | 223 | 0.051 | 0.69 |
| 0.297 | 6.78 | 838 | 8.70 | 9.97 | 147.4 | 0.331 | 390 | 0.067 | 0.66 |
| 0.216 | 1.69 | 195 | 4.96 | 7.95 | 24.1 | 0.191 | 52 | 0.043 | 0.72 |
| 0.221 | 3.38 | 409 | 7.89 | 11.39 | 77.4 | 0.228 | 159 | 0.061 | 0.78 |
| 0.218 | 6.78 | 818 | 13.07 | 16.21 | 250.2 | 0.482 | 292 | 0.103 | 0.74 |

genomen. Doordat de remanenties hier groter zijn, zijn de waarden van A en H_c hier ook groter, dus procentueel nauwkeuriger. Met één uitzondering (lus bij $S/R = 0.216$) vinden we hier voor v hetzelfde verloop als bij chromaluin, v wordt groter bij lagere temperatuur en bij kleiner maximaal veld.

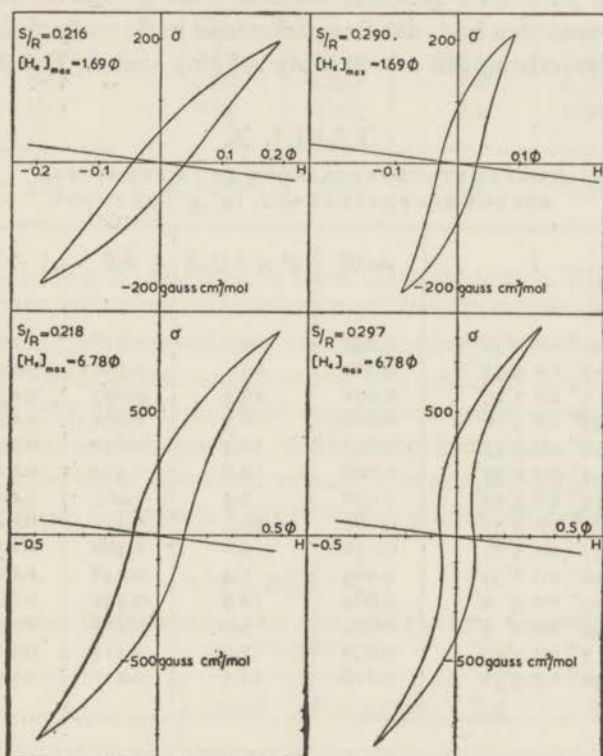


Fig. 16 Enkele hysteresislussen van ijzeraluin na 'Scherung'

In fig. 16 zijn enkele typische lussen getekend. Evenals bij chromaluin is het van belang erop te wijzen, dat het ontmagnetiserende veld vaak van dezelfde orde van grootte is als het uitwendige veld. Een onzekerheid van enkele procenten in ϵ , σ of ρ kan dus direct een grote invloed hebben op de waarden van H_{max} en Σ . Desalniettemin is het frappant, dat ook bij ijzeraluin enkele lussen bij de oorsprong een iets negatieve helling vertonen. Vergelijken we $\Sigma_e(1 \text{ st.})$ met $\Sigma_e(6 \text{ st.})$, dan zijn we geneigd te concluderen, dat hun verschil relatief groter wordt, als de temperatuur lager

wordt. Uit de metingen aan de bol kan men deze conclusie echter niet trekken.

d) TEMPERATUURBEPALINGEN werden aan beide praeparaten uitgevoerd volgens de (χ'', χ''') -methode ($0.7 R < S < 0.4 R$), de (Σ, χ''') -methode ($S < 0.6 R$) en de (Σ, A) -methode (zie blz. 30). χ' kon niet als thermometrische parameter gebruikt worden, daar χ'' boven het curiepunt zulke kleine waarden had, dat de onzekerheid in de correctie voor de verliezen in de meetbrug zelf een te grote rol ging spelen. Tabel X geeft de

TABEL X
TEMPERATUURBEPALINGEN AAN IJZERALUIN,
BOLVORMIG PRAEPARAAT, (χ'', χ''') -METHODE

| t | $\Delta S/R$ | $10^4 \times \Delta Q/R$ | \bar{S}/R | T |
|-------------------|--------------|--------------------------|-------------|-------|
| 1'29'' tot 2'39'' | 0.033 | 22 | 0.718 | 0.068 |
| 2'27'' tot 4'44'' | 0.073 | 23 | 0.704 | 0.031 |
| 2'5'' tot 3'25'' | 0.051 | 25.5 | 0.697 | 0.050 |
| 1'38'' tot 3'16'' | 0.028 | 8.3 | 0.652 | 0.030 |
| 2'16'' tot 3'55'' | 0.041 | 12.4 | 0.642 | 0.030 |
| 1'14'' tot 2'39'' | 0.026 | 2.8 | 0.554 | 0.011 |
| 1'45'' tot 3'29'' | 0.030 | 5.4 | 0.485 | 0.018 |
| 2'24'' tot 3'57'' | 0.182 | 19.5 | 0.471 | 0.011 |
| 1'47'' tot 3'27'' | 0.032 | 5.8 | 0.466 | 0.018 |
| 0'28'' tot 2'53'' | 0.065 | 1.4 | 0.448 | 0.014 |
| 2'29'' tot 5' 0'' | 0.064 | 10.9 | 0.422 | 0.017 |
| 0'49'' tot 2' 9'' | 0.044 | 5.9 | 0.418 | 0.013 |
| 1' 3'' tot 3'49'' | 0.055 | 7.9 | 0.414 | 0.014 |
| 2'42'' tot 5'52'' | 0.118 | 14.1 | 0.411 | 0.012 |

resultaten van de (χ'', χ''') -methode aan praep. 1. t geeft de periode, waarin de warmtetoever plaats vond. Voor het warmtelek kon geen correctie worden aangebracht. Daar echter $\Delta Q/\Delta t$ minstens 20 erg/sec was, zal het warmtelek niet veel invloed hebben gehad.

Tabel XI geeft de bepalingen volgens de (Σ, χ''') -methode. De uitkomsten zijn in goede overeenstemming met die volgens de voorgaande methode. Voor het warmtelek kon ook hier niet gecorrigeerd worden, zonder extra warmtetoever bleven de remanenties gedurende 5 minuten praktisch constant. In één geval kon uit het verloop van χ'' tijdens de stoekperiode ook een temperatuur volgens de (χ'', χ''') -methode worden bepaald, omdat het (χ'', S) -diagram voor het gebruikte wisselveld bekend

TABEL XI

TEMPERATUURBEPALINGEN AAN IJZERALUIN, BOLVORMIG PRAEPARAAT,
(Σ, χ')-METHODE

| t | $\Delta \Sigma_e$ | $\Delta S/R$ | $10^4 \times \Delta Q/R$ | \bar{S}/R | T |
|-----------------|-------------------|--------------|--------------------------|-------------|--------|
| 5'55" tot 7' 0" | 0.72 | 0.070 | 15.6 | 0.579 | 0.022 |
| 4'33" tot 5'42" | 0.57 | 0.070 | 12.3 | 0.507 | 0.018 |
| 4' 6" tot 5'14" | 0.48 | 0.058 | 5.6 | 0.386 | 0.0097 |
| 3'55" tot 5'13" | 0.75 | 0.095 | 8.3 | 0.309 | 0.0087 |
| 4' 6" tot 5'14" | χ'' -therm. | 0.055 | 5.6 | 0.385 | 0.010 |

was. Deze bepaling is onderaan in tabel XI opgenomen. Zij stemt goed overeen.

De drie temperatuurbepalingen met hysteresisstoken, die aan praep. 1 werden uitgevoerd, gaven temperaturen van ongeveer 0.002 °K bij $S = 0.4 R$. Het lijkt, alsof de snelheid waarmee de lussen werden doorlopen (75 per min.) te groot is geweest, zodat naast hysteresiswarmte ook een niet verdisconteerde hoeveelheid relaxatiewarmte is ontstaan. Alvorens dit soort metingen aan praep. 2 uit te voeren gingen we dan ook eerst na,

TABEL XII

TEMPERATUURBEPALINGEN AAN IJZERALUIN, ELLIPSOIDE,
(χ'', χ'')-METHODE

| t | $\Delta S/R$ | $10^4 \times \Delta Q/R$ | \bar{S}/R | T |
|-----------------|--------------|--------------------------|-------------|--------------------|
| 0'35" tot 1'56" | 0.024 | 2.4 | 0.588 | 0.010 |
| 1'12" tot 3' 7" | 0.032 | 5.6 | 0.537 | 0.018 |
| 1' 3" tot 2'34" | 0.040 | 4.6 | 0.535 | 0.011 |
| 1'19" tot 2'42" | 0.042 | 6.1 | 0.489 | 0.016 |
| 1'47" tot 3' 5" | 0.038 | 6.5 | 0.475 | 0.017 |
| 1'37" tot 2'55" | 0.041 | 6.5 | 0.474 | 0.016 |
| 1'35" tot 2'56" | 0.048 | 8.0 ⁵ | 0.452 | 0.017 |
| 1'52" tot 3' 0" | 0.040 | 7.6 | 0.436 | 0.019 |
| 0'13" tot 1'19" | 0.065 | 7.5 | 0.435 | 0.012 |
| 0'19" tot 1'17" | 0.058 | 8.0 | 0.410 | 0.014 |
| 0'28" tot 1'21" | 0.055 | 7.3 | 0.408 | 0.013 |
| 0'33" tot 1'35" | 0.052 | 9.0 | 0.402 | 0.017 |
| 0'52" tot 1'52" | 0.048 | 9.3 ⁵ | 0.392 | 0.019 ⁵ |

TABEL XIII

TEMPERATUURBEPALINGEN AAN IJZERALUIN, ELLIPSOIDE,
(Σ, χ'')-METHODE

| t | $\Delta\Sigma_e$ | $\Delta S/R$ | $10^4 \times \Delta Q/R$ | \bar{S}/R | T |
|------------------|------------------|--------------|--------------------------|-------------|--------------------|
| 3'47" tot 5' 9" | 0.81 | 0.038 | 7.5 | 0.601 | 0.022 |
| 3'56" tot 5'13" | 0.95 | 0.039 | 6.7 | 0.492 | 0.017 |
| 3'22" tot 4'25" | 2.10 | 0.078 | 8.3 | 0.443 | 0.011 |
| 2'47" tot 3'39" | 1.72 | 0.059 | 7.2 | 0.402 | 0.012 |
| 4'17" tot 5'27" | 2.45 | 0.082 | 9.5 | 0.394 | 0.012 |
| 3'49" tot 4'49" | 3.39 | 0.102 | 10.8 | 0.360 | 0.011 |
| 8'54" tot 10'44" | 2.63 | 0.076 | 8.0 | 0.336 | 0.010 ⁵ |

of er verschil bestond tussen snel en langzaam doorlopen van de lussen. Binnen de meetnauwkeurigheid zagen we geen verschil tussen een snelheid van 20 lussen per min en 70 per min, het plotseling commuteren van de stroom met een commutator gaf een wel drie keer zo grote warmteontwikkeling. Verder voerden we de eigenlijke temperatuurbepalingen nu zo uit, dat we één keer eerst vrij snel en daarna vrij langzaam stookten en een tweede keer net andersom. De resultaten vindt men in tabel XIV. De resultaten van de andere temperatuurbepalingen aan praep. 2 zijn gegeven in tabel XII en XIII. De bepalingen met de Σ_e -thermometer zijn hier nauwkeuriger door de grotere waarden van Σ_e . Fig. 17 geeft een algemeen overzicht. Het blijkt, dat de spreiding in de bepaalde temperaturen nog vrij groot is. Afwijkingen van 20 % komen voor. Dientengevolge

TABEL XIV

TEMPERATUURBEPALINGEN AAN IJZERALUIN, ELLIPSOIDE, HYSTERESISSTOKEN

| t | Aantal lussen | $\Delta\Sigma_e$ | $\Delta S/R$ | $10^4 \times \Delta Q/R$ | \bar{S}/R | T |
|-------------------|---------------|------------------|--------------|--------------------------|-------------|--------|
| 3'40" tot 7'15" | 150 | 1.13 | 0.029 | 1.3 | 0.301 | 0.0053 |
| 12' 6" tot 13'55" | 150 | 0.58 | 0.015 | 1.1 | 0.342 | 0.0089 |
| 4'10" tot 5'55" | 150 | 1.54 | 0.040 | 1.4 | 0.281 | 0.0041 |
| 9' 0" tot 12'10" | 150 | 0.58 | 0.015 | 1.2 | 0.319 | 0.0097 |

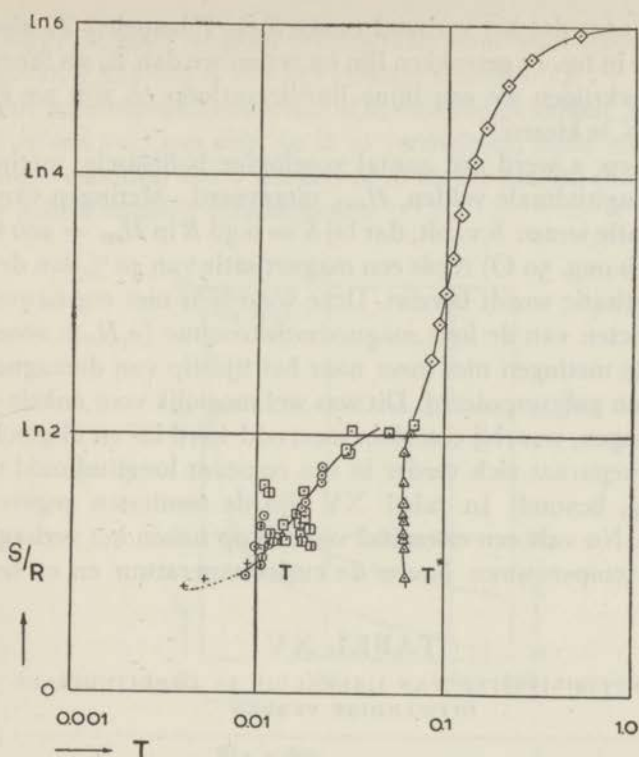


Fig. 17 Verband tussen de thermodynamische en magnetische temperatuur en de entropie bij ijzerluin

- \diamond T^* , metingen van 1939,
 Bolvormig praeparaat: $\left\{ \begin{array}{l} \triangle T^*, \text{ bepaald uit } C/\chi', H_0 = 0.610 \text{ O}, \nu = 225 \text{ Hz}, \\ \square T, \text{ bepaald volgens de } (\chi'', \chi''')\text{-methode,} \\ \circ T, \text{ bepaald volgens de } (\Sigma, \chi''')\text{-methode,} \end{array} \right.$
 Ellipsoïde: $\left\{ \begin{array}{l} \square T, \text{ bepaald volgens de } (\chi'', \chi''')\text{-methode,} \\ \ominus T, \text{ bepaald volgens de } (\Sigma, \chi''')\text{-methode,} \\ + T, \text{ bepaald volgens de } (\Sigma, A)\text{-methode} \end{array} \right.$

is het eigenlijk niet mogelijk de susceptibiliteiten en remanenties als functie van de temperatuur te geven. Wel blijkt, dat geen systematische verschillen optreden tussen de metingen aan bol en ellipsoïde, noch tussen de metingen volgens verschillende methoden. Hysteresisstoken geeft wel belangrijk lagere waarden, maar moet als minder betrouwbaar worden beschouwd. Als curietemperatuur, T_c , vinden we: $0.030 \text{ }^\circ\text{K}$ ($S_c = 0.64 R$).

Nemen wij aan, dat het verband tussen S en T beneden T_c wordt gegeven door de in fig. 17 getrokken lijn en zetten we dan Σ_e als functie van T uit, dan verkrijgen we een bijna lineair verloop en zijn we geneigd $T_c = 0.027^\circ\text{K}$ te kiezen.

e) Aan praep. 1 werd een aantal voorlopige ballistische metingen in uitwendige longitudinale velden, H_{ext} , uitgevoerd. Metingen van de totale magnetisatie wezen b.v. uit, dat bij $S = 0.36 R$ in $H_{ext} = 200 \text{ O}$ (bijbehorende H is ong. 50 O) reeds een magnetisatie van 40% van de verzadigingsmagnetisatie wordt bereikt. Deze waarde is niet erg nauwkeurig, daar het opmeten van de hele magnetisatiekromme (σ, H_{ext}) zoveel tijd vergde, dat de metingen niet meer naar het tijdstip van demagnetiseren konden worden geëxtrapoleerd. Dit was wel mogelijk voor enkele susceptibiliteitsmetingen, waarbij een klein meetveld werd in- en uitgeschakeld, terwijl het praeparaat zich verder in een constant longitudinaal uitwendig veld, H_{ext} , bevond. In tabel XV zijn de resultaten gegeven voor $H_e = 1.08 \text{ O}$. Nu valt een essentieel verschil op tussen het verloop van χ met H_{ext} bij temperaturen boven de curietemperatuur en er beneden.

TABEL XV
SUSCEPTIBILITEITEN VAN IJZERALUIN IN LONGITUDINALE
UITWENDIGE VELDEN

| H_{ext} O | $10^8 \times \chi/R$ | | |
|----------------|------------------------|---------------|---------------|
| | $H_e = 1.08 \text{ O}$ | | |
| | $S/R = 0.771$ | $S/R = 0.649$ | $S/R = 0.528$ |
| 0.45 | 73.37 | 87.09 | 90.42 |
| 7.27 | 73.09 | | 83.83 |
| 14.10 | 72.45 | 79.87 | 81.22 |
| 27.75 | 70.55 | 75.77 | 77.79 |
| 45.95 | 67.56 | 71.40 | 74.31 |
| 68.70 | 63.3 | | |

Boven T_c ($S/R = 0.771$) neemt χ aanvankelijk slechts weinig af, een (χ, H_{ext})-kromme heeft zijn holle kant naar de abscis. Beneden T_c ($S/R = 0.528$) heeft χ in veld 0 een veel grotere waarde, maar neemt dan snel af, een (χ, H_{ext})-kromme heeft zijn bolle kant naar de abscis gekeerd. De helling van de magnetisatiekromme (σ, H_{ext}) beneden het curiepunt is dus wel groter, maar neemt in verhouding sneller af dan boven T_c . Bij

$S = 0.649 R$ konden we geen remanenties meer waarnemen, hoewel het verloop van χ analoog is aan het verloop beneden T_c .

Ook de remanenties nemen snel af in uitwendige velden. Bij $S = 0.270 R$ zijn ze in een veld van ong. 50 O al verdwenen, zoals uit fig. 18 blijkt. Bij grotere waarden van S worden ze al eerder nul. Bij chroomaluin vonden we geheel analoge verschijnselen.

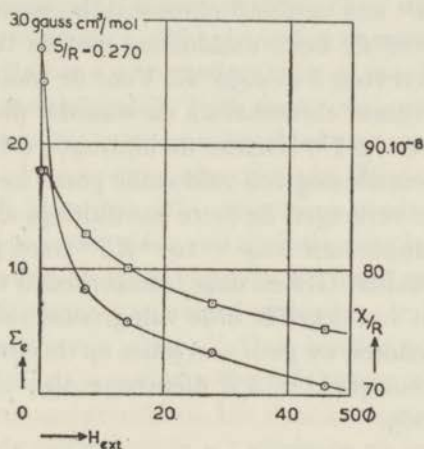


Fig. 18 Verloop van remanentie en susceptibiliteit in een uitwendig longitudinaal veld bij ijzeraluin
 ⊙ remanentie voor $H_e = 4.28 \text{ O}$,
 ⊠ susceptibiliteit voor $H_e = 4.28 \text{ O}$

§ 4 VERDUND CHROOMKALIUMALUIN

De metingen werden uitgevoerd aan een praeparaat bestaande uit kleine kristalletjes, die waren verkregen door kristallisatie uit een oplossing van chroomkaliumaluin en aluminiumkaliumaluin, die 1 chroomion op 15 aluminiumionen bevatte. De kristalletjes bleken bij analyse *) 1 chroomion op 21,3 aluminiumionen te bevatten. Het reservoir was zo goed mogelijk bolvormig, zodat $\Delta = 0$ werd gesteld.

a) DE SUSCEPTIBILITEITSMETINGEN werden uitgevoerd met de wissel-

*) De analyse werd uitgevoerd door Dr J. Schuyer van het Anorganisch Chemisch Laboratorium.

stroommethode, $\nu = 225$ Hz. Fig. 19 geeft χ' en χ'' als functie van de entropie. Bij de entropieberekeningen was het aanbrengen van correcties voor de elektrische wisselwerkingen en voor de roosterentropie moeilijk. De invloed van de magnetische wisselwerking zal wel mogen worden verwaarloosd. Wat de elektrische wisselwerking betreft, is het geenszins zeker, dat hier dezelfde splitsingsparameter δ mag worden gebruikt als in het geval van onverdund chroomaluin. Bij vroegere metingen van DE KLERK en POLDER¹¹ aan verdund chroomaluin, waarvan de verdunning 1 : 13 bedroeg, werd de beste aansluiting met de theorie van HEBB en PURCELL⁸ verkregen voor $\delta = 0.30$ °K. Voor de roosterentropie gebruikten wij voor onverdund chroomaluin de waarde, die aan ijzeraluin was bepaald, $0.12 \times 10^{-3} RT^3$. Nu hier de bijdrage veel groter wordt, is het de vraag of deze waarde nog een voldoende goede benadering vormt. De KLERK en POLDER verkregen de beste aansluiting, als de roosterentropie voor een mol verdund zout $0.64 \times 10^{-3} RT^3$ werd genomen. Dit is dus een veel hogere waarde. Gezien deze onzekerheden en overwegende, dat de beide bijdragen van dezelfde orde van grootte zullen zijn en tegengesteld van teken, besloten we geen correcties op de entropieën aan te brengen. De onnauwkeurigheid in S/R dientengevolge is zeer waarschijnlijk niet groter dan 0.005.

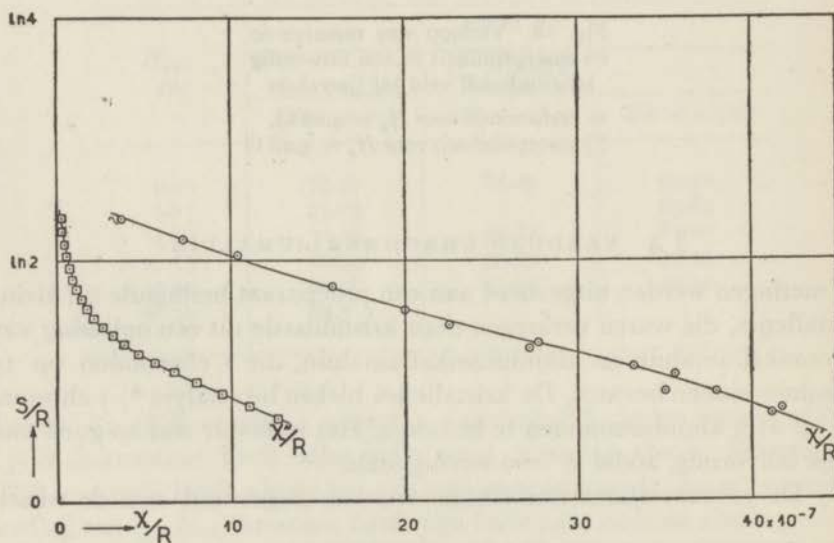


Fig. 19 Susceptibiliteiten van verdund chroomaluin als functie van de entropie. χ''/R is op een tienmaal vergrote schaal getekend. $\nu = 225$ Hz.

De waarden van χ' per gram ion chroom zijn veel groter dan bij onverdund chroomaluin. Reeds bij een entropie boven $R \ln 2$ gaat χ' sterk toenemen, maar een maximum wordt niet bereikt. De geringe warmtecapaciteit van het zout veroorzaakte, dat de susceptibiliteit tijdens de metingen sterk verliep door het warmtelek. Daarom was het ook niet mogelijk ballistische metingen zo snel uit te voeren, dat deze naar het tijdstip van demagnetisatie konden worden geëxtrapoleerd. Fotografische registratie werd toen nog niet toegepast. Of remanenties geheel afwezig waren, kon dan ook niet met grote nauwkeurigheid worden vastgesteld. Het ontbreken van elke aanduiding van een maximum in χ' maakt het voorkomen van hysteresis wel onwaarschijnlijk. Toch traden wel verliezen in het zout op. Zij kwamen in hetzelfde temperatuurgebied voor en hadden dezelfde orde van grootte als bij onverdund chroomaluin. Bij de laagste temperatuur is $\chi''/\chi' = 0.028$. Door de snelle opwarming konden ook de waarden van χ'' niet gevonden worden door extrapolatie naar het tijdstip van demagnetiseren. Zij werden als volgt bepaald. Elk goed meetpunt, dat binnen een minuut na demagnetisatie werd verkregen, leverde een paar bij elkaar behorende waarden van χ' en χ'' . Deze werden voor het warmtelek gecorrigeerd (zie sub d) en in een (χ', χ'') -grafiek uitgezet. Door de punten werd een vloeiende kromme getrokken. Uit deze kromme werd bij een aantal waarden van χ' de bijbehorende χ'' afgelezen en in fig. 18 getekend.

Meetvelden met amplituden tussen 0.183 en 1.83 \AA werden gebruikt. Noch χ' , noch χ'' bleken afhankelijk van deze amplitude.

d) TEMPERATUURBEPALINGEN werden uitgevoerd volgens de (χ', χ'') -methode. Voor het warmtelek werd gecorrigeerd door in de loop van elke meetserie enkele malen de meetstroom gedurende 1 min. uit te schakelen en de verandering van χ' gedurende deze minuut in rekening te brengen. Deze correctie bleek zo belangrijk, dat het gewenst leek hem nog iets nader te beschouwen. Men kan daarbij uitgaan van het beeld, dat door COOKE en HULL werd gegeven (I, blz. 7): enige tijd na het moment van demagnetiseren bestaat het praeparaat uit een koude kern, waarin nog de aanvankelijk bereikte temperatuur heerst, terwijl een fractie α reeds op een veel hogere temperatuur is gekomen. Dit beeld werd door Prof. GORTER uitgewerkt. Als alle grootheden die betrekking hebben op het koude deel met een index 1 worden aangegeven en alle grootheden die bij het warme deel behoren met een index 2, dan zijn de waargenomen χ' , χ'' , S en U te schrijven als:

$$\begin{aligned} \chi' &= (1-\alpha) \chi_1' + \alpha \chi_2', & \chi'' &= (1-\alpha) \chi_1'' + \alpha \chi_2'', \\ S &= (1-\alpha) S_1 + \alpha S_2, & U &= (1-\alpha) U_1 + \alpha U_2. \end{aligned}$$

Onderstellen we, dat de temperatuur van de fractie α zo hoog is, dat $\alpha\chi_2'$ en $\alpha\chi_2''$ verwaarloosd mogen worden, dan is de analyse op eenvoudige wijze verder uit te voeren. We verwijzen hiervoor naar de oorspronkelijke publicatie⁴. Men komt tot de volgende conclusie. Indien het (S, χ') -diagram bekend is, doordat de susceptibiliteitsmetingen naar het moment van demagnetisatie konden worden geëxtrapoleerd, en indien $d\chi'/dt$ gecorrigeerd kan worden voor het warmtelek, kan de thermodynamische temperatuur van de koude fractie exact worden berekend. De bijbehorende magnetische temperatuur T^* van de koude fractie moet worden gevonden uit χ_1' , die gelijk is aan $\chi'/(1-\alpha)$. α kan worden bepaald uit de gemeten verandering van de susceptibiliteit ten gevolge van het warmtelek. Deze is nl. gelijk aan $\chi_1' d\alpha/dt$, waaruit α door integratie wordt gevonden. Het bleek, dat α ongeveer 9 minuten na demagnetisatie al een waarde van 0.5 kon bereiken. Het meeste gewicht werd toegekend

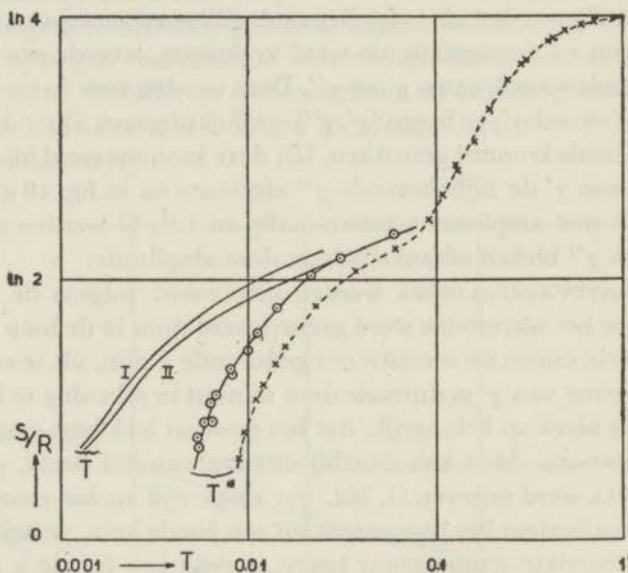


Fig. 20 Verband van de thermodynamische en magnetische temperatuur met de entropie bij verdund chroomaluin

- I : T , als S/R niet gecorrigeerd is voor de inhomogeniteit van de temperatuur van het praeparaat,
 II : T , als S/R wel gecorrigeerd is voor de inhomogeniteit van de temperatuur van het praeparaat,
 ○ : T^* , voor verdunning 1 : 21.3,
 × : T^* , voor verdunning 1 : 13¹¹

aan die meetpunten, waarvoor $\alpha < 0.1$ was. Punten met $\alpha > 0.3$ werden buiten beschouwing gelaten.

Bij de constructie van de (χ', χ'') -grafiek, waarvan op blz. 61 sprake was, werden χ' en χ'' ook beide met behulp van de α 's gecorrigeerd.

Er zij opgemerkt, dat bij onverdund chroomaluin tegen deze wijze van corrigeren ernstige bedenkingen zouden zijn aan te voeren. Daar speelt het ontmagnetiserende veld een grote rol, zodat χ_1' afhangt van de momentane vorm van de koude fractie.

In fig. 20 is een (S, T) -grafiek getekend. Bovendien zijn er de T^* -waarden in aangegeven van deze en van de oudere metingen aan 1 : 13 verdund chroomaluin.

Daar bij het corrigeren van een extreem beeld is uitgegaan mogen we verwachten, dat de werkelijke temperaturen tussen de gecorrigeerde kromme en de niet-gecorrigeerde kromme in zullen liggen. Voor de laagste temperaturen is de onzekerheid dan slechts 10%. Wij kunnen concluderen, dat tot een temperatuur van 0.0014°K geen aanduiding voor een maximum in χ' is te vinden. Wel vertoont de soortelijke warmte evenals bij onverdund chroomaluin een minimum, dit ligt hier echter bij een hogere entropie, ongeveer bij $S = R \ln 2$, de te verwachten waarde.

§ 5 MANGAANAMMONIUMTUTTONZOUT

Praeparaat 1 bestond uit een bolvormig reservoir met kristalletjes, verkregen uit een oplossing van mangaansulfaat en ammoniumsulfaat. Praep. 2 was een omwentelingsellipsoïde met kristallen uit dezelfde oplossing. De lange as van de ellipsoïde was omwentelingsas, de assenverhouding was 1 : 3. Het meetveld stond in de richting van de lange as. Bij de calibratie namen wij volgens BREIT $\Delta = 0.038^\circ\text{K}$. De entropieën berekenden wij met behulp van een brillouinfunctie met $s = 5/2$, $g = 2$, waarbij we voor praep. 2 het ontmagnetiserende veld in rekening brachten door voor T in form. 2, hfdst. I, $T_1 + 0.019$ te nemen. Voor de correctie op de entropie t.g.v. de elektrische en magnetische wisselwerkingen namen wij $-0.0165 R/T_1^2$, de door BENZIE en COOKE¹² gegeven waarde. Deze is in goede overeenstemming met de door BROER¹³ en BIJL¹⁴ bepaalde waarde ($-0.0168 R/T_1^2$).

a) In fig. 21 staan voor praep. 1 χ' en χ'' getekend als functie van S voor twee frequenties, 225 en 525 Hz. De metingen met $\nu = 225$ Hz vonden plaats op 27 Oct., 11 Nov. en 25 Nov. '48. De waarden van χ'' van 25 Nov. zijn in de figuur getekend, ze zijn wat kleiner dan de waarden

van de twee vorige meetdagen. De metingen met $\nu = 525$ Hz werden op 25 Nov. en 9 Dec. verricht. Voor H_0 werd op 25 Nov. 1.83 \AA genomen, op 9 Dec. 1.22 \AA . Op 9 Dec. waren χ' en χ'' belangrijk kleiner dan op 25 Nov. De waarden van 9 Dec. zijn in fig. 21 getekend. De getekende krommen voor χ'' zijn gebruikt voor de temperatuurbepalingen bij 225 en 525 Hz. Uit de figuur blijkt, dat een scherp maximum van χ' optreedt bij $S = 1.277 R$. Beneden dit maximum is χ' afhankelijk van de frequentie en de amplitude van het meetveld. Daar gaat ook χ'' flinke waarden aannemen. Opvallend is, dat de waarden van χ'' veel groter zijn, dan we bij de andere zouten vonden. χ''/χ' bereikt een waarde van 0.425 (bij 525 Hz) en 0.333 (bij 225 Hz) voor $S = 0.243 R$.

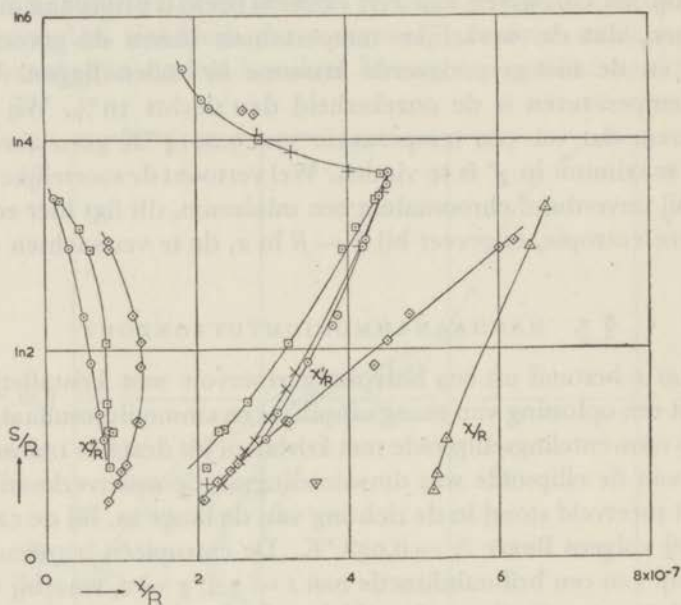


Fig. 21 Susceptibiliteiten van mangaan ammoniumtuttonzout als functie van de entropie

| | | |
|--------------------------|---------------------------|---|
| | χ/R | : ∇ $H_0 = 1.08 \text{ \AA}$, |
| Bolvormig praeparaat: | χ'/R en χ''/R : | + $H_0 = 0.183 \text{ \AA}$, $\nu = 225$ Hz |
| | | \times $H_0 = 0.610 \text{ \AA}$, $\nu = 225$ Hz |
| | | \odot $H_0 = 1.83 \text{ \AA}$, $\nu = 225$ Hz |
| | | \square $H_0 = 1.22 \text{ \AA}$, $\nu = 525$ Hz |
| Ellipsoïde: | χ/R | : \triangle $H_0 = 3.38 \text{ \AA}$, |
| | χ'/R en χ''/R : | \diamond $H_0 = 0.143 \text{ \AA}$, $\nu = 225$ Hz |

In fig. 21 zijn ook getekend χ , χ' en χ'' voor praep. 2. De onnauwkeurigheid in χ'' kan wel enkele procenten bedragen, daar vrijwel alle me-

tingen aan praep. 2 uitgevoerd werden in een grote solenoïde, die een uitwendig veld kon leveren. Dit gaf enig extra verlies, de invloed op χ' was echter minder dan 1 %.

Interessant is, dat de krommen voor χ' ($\nu = 225$ Hz) voor bol en ellipsoïde elkaar naar lagere entropie naderen, tenslotte elkaar zelfs snijden. Nu is de kromme voor de bol opgenomen met $H_0 = 0.610 \text{ O}$, voor de ellipsoïde met $H_0 = 0.143 \text{ O}$. Het punt met $H_0 = 0.183 \text{ O}$, dat aan praep. 1 werd gemeten bij $S = 0.248 R$, ligt nog wel iets links van de kromme voor praep. 2, maar vlak bij. Boven en in de buurt van het maximum van χ' is het verschil tussen de T^* -waarden voor praep. 2 berekend uit $T^* = C/\chi'$, en de T^* -waarden voor de bol vrij nauwkeurig gelijk aan $\Delta (= 0.038)$. Beneden het maximum wordt dit verschil dus steeds kleiner, doordat de krommen naar elkaar toe lopen. Dit is te verklaren uit het feit, dat er een belangrijk verschil in phase bestaat tussen magnetisch moment en meetveld en dientengevolge tussen ontmagnetiserend veld en meetveld. Dit maakt de omrekening van de susceptibiliteiten gecompliceerder. In IV § 2 komen wij hierop terug.

De ballistische susceptibiliteiten zijn wel op de gebruikelijke wijze in elkaar om te rekenen. De ene aan praep. 1 gemeten ballistische susceptibiliteit stemt goed overeen met de op een bol omgerekende susceptibiliteiten van praep. 2.

b) Hoewel zeer grote waarden van χ'' optreden, blijken de remanenties juist buitengewoon klein te zijn. Bij praep. 1 vonden we bij $S = 0.249 R$ een remanentie van 0.10 ± 0.05 gauss cm^3/mol bij een meetveld van 1.08 O . KURTI¹⁵ rapporteerde veel grotere waarden, gemeten aan een ellipsoïde 1 : 6. Dit was voor ons reden om ook metingen aan een ellipsoïde uit te voeren. Bij praep. 2 waren de remanenties echter ook bijzonder

TABEL XVI

REMANENTIES VAN MANGAANAMMONIUMTUTTONZOUT,
ELLIPSOÏDE

| S/R | Σ_e in gauss cm^3/mol | | |
|-------|--|------------------------|-------------------------|
| | $H_e = 3.38 \text{ O}$ | $H_e = 6.77 \text{ O}$ | $H_e = 10.15 \text{ O}$ |
| 1.156 | 0.09 | — | -0.13 |
| 1.028 | 0.09 | 0.12 ⁵ | 0.09 |
| 0.393 | 0.30 | — | 0.43 |
| 0.279 | 0.34 | 0.34 | 0.42 |
| 0.224 | 0.26 | 0.34 | 0.43 |

klein, zoals uit tabel XVI blijkt. Σ_e is hier ongeveer een factor 100 kleiner dan bij de aluinen. De onnauwkeurigheid in de waarden is voor praep. 2 ook ong. 0.05 gauss cm³/mol. Zodoende kan men uit een (Σ_e, S)-diagram niet nauwkeurig de entropie waar de remanenties verschijnen aflezen, maar slechts constateren, dat deze entropie in de buurt ligt en wel zou kunnen samenvallen met de entropie, die bij het maximum van χ' behoort ($S = 1.28 R$). Evenals bij ijzeraluin vonden we ook hier voor grote H_e een negatieve waarde voor de remanentie in de buurt van het curiepunt.

c) Hysteresislussen konden natuurlijk in het geheel niet opgemeten worden.

d) Bij de temperatuurbepalingen kon Σ_e niet als thermometrische parameter worden gebruikt en kon slechts de (χ'', χ'')-methode worden toegepast. Aan praep. 1 werden temperaturen bepaald bij frequenties van 225 en 525 Hz. Er werd een iets andere wijze van berekenen toegepast dan gewoonlijk. T werd bepaald volgens:

$$T = \frac{dQ/dt}{dS/dt} = \frac{\frac{1}{2} H_0^2 \omega \chi''}{(dS/d\chi'') (d\chi''/dt)}$$

Voor een geschikte waarde van χ'' , gemeten 1 à 2 minuten na demagnetisatie, werd $dS/d\chi''$ afgelezen als helling in de (χ'', S)-grafiek en $d\chi''/dt$ uit het verloop van χ'' met de tijd in de betreffende meetserie. Bij $\nu = 525$ Hz was voor $S < R \ln 2$ de variatie van χ'' met S te gering om enigszins nauwkeurige temperatuurbepalingen te kunnen doen. Bij $\nu = 225$ Hz konden we tot $S = 0.53 R$ temperaturen bepalen.

Fig. 22 geeft T en T^* uitgezet tegen S voor beide frequenties voor praep. 1. T^* hangt iets af van het meetveld, dit is in de figuur niet apart aangegeven, het zou toch nauwelijks zichtbaar zijn. Het blijkt, dat T slechts weinig afneemt met afnemende entropie, hetgeen er op wijst, dat een zeer grote soortelijke warmte aanwezig is. Door extrapolatie vinden we als temperatuur, die bij het maximum in de susceptibiliteit behoort, 0.12 °K. Dit is dus de curietemperatuur, als we het curiepunt met dit maximum identificeren.

e) Aan praep. 2 werden verschillende oriënterende metingen in uitwendige velden uitgevoerd. Ook bij dit zout bleek een groot verschil te bestaan in het verloop van de susceptibiliteit bij temperaturen boven en beneden het maximum van de susceptibiliteit. Boven het maximum neemt de susceptibiliteit eerst slechts langzaam af met het veld om bij

grotere velden sterker te gaan afnemen. Beneden het maximum is het net andersom. Dit wordt geïllustreerd door onderstaand voorbeeld van het

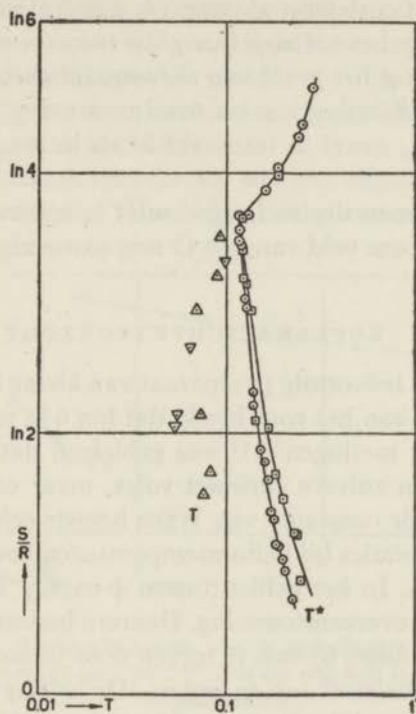


Fig. 22 Verband tussen de thermodynamische en magnetische temperatuur en de entropie bij mangaan ammoniumtuttonzout

- T^* ($\nu = 225$ Hz),
- T^* ($\nu = 525$ Hz),
- △ T ($\nu = 225$ Hz),
- ▽ T ($\nu = 525$ Hz).

verloop van χ' in een uitwendig veld, evenwijdig aan het meetveld. Eerste rij: iets boven het curiepunt, tweede rij: iets beneden dit punt.

| S/R | $10^8 \times \chi'/R$ in een uitwendig longitudinaal veld van: | | | |
|-------|--|--------|-------|-------|
| | 0 Ø | 21.4 Ø | 128 Ø | 514 Ø |
| 1.477 | 27.7 | 27.6 | 24.7 | 13.8 |
| 1.031 | 60.0 | 47.6 | 23.5 | 16.9 |

Beneden het curiepunt heeft de magnetisatiekromme dus eerst een grote helling, maar deze neemt snel af, zodat in een veld van 100 O de hellingen boven en beneden het curiepunt al ongeveer gelijk zijn.

Bij de metingen van het verloop van χ' in transversale velden vonden wij – in tegenstelling tot het geval van chromaluin – bij toenemend uitwendig veld geen verplaatsing van het maximum van χ' naar lagere waarden van S . χ'' neemt, zowel in transversale als in longitudinale velden, snel af met het veld.

De remanenties nemen slechts langzaam af in transversale velden. Bij $S = 0.25 R$ zijn ze in een veld van 500 O nog aanwezig.

§ 6 KOPERKALIUMTUTTONZOUT

Onderzocht werd een bolvormig praeparaat van kleine kristallen. Uit een chemische analyse *) van het zout bleek, dat het 8% te veel kristalwater bevatte. Uit vroegere metingen^{16,17} was gebleken, dat het zout bij lage temperaturen niet een zuivere curiewet volgt, maar een curie-weisswet. Over de grootte van de constante van WEISS heerste echter geen overeenstemming. Onze calibraties bij heliumtemperaturen konden hierover ook geen uitsluitsel geven. In het gebied tussen 4 en 1.5 $^{\circ}\text{K}$ gaf een zuivere curiewet nog de beste overeenstemming. Daarom besloten we het verband tussen χ en n (II, § 6 form. 6) vast te leggen door in bovengenoemd temperatuurgebied een curiewet aan te nemen. De helling van de (χ, n) -lijn zal dan hoogstwaarschijnlijk niet meer dan 2% van de juiste waarde afwijken.

Als curieconstante gebruikten wij de door REEKIE¹⁸ aan een poeder bepaalde waarde ($C/R = 0.534 \times 10^{-8}$, waaruit volgt: $g = 2.18$). Deze is in goede overeenstemming met latere metingen van Mej. HUPSE¹⁹ aan een kristal en met bepalingen van g -waarden van BLEANEY, PENROSE en PLUMPTON²⁰ door middel van paramagnetische resonantie. De kristalstructuur is monoklien. De anisotropie in de g -waarden is vrij groot (ong. 15%). Hiermee moet eigenlijk rekening worden gehouden bij het berekenen van de entropieën. PRYCE^{21,22} leidde een formule af, die door GARRETT¹⁷ werd toegepast. Wij berekenden de entropieën op de gebruikelijke wijze met behulp van een brillouinfunctie met $s = \frac{1}{2}$ en $g = 2.18$. In het gebied van GARRETT's metingen ($S > 0.50 R$) bleken de verschillen in S kleiner dan 0.5% te zijn. Voor kleinere S zijn de formules van PRYCE

*) Deze analyse werd uitgevoerd door Drs H. J. GERRITSEN.

moelijk te hanteren. Een ruwe schatting wees uit, dat de verschillen met de door ons gevolgde wijze van berekenen ook bij de laagste entropieën (tot $0.19 R$) nog slechts van de orde van enkele procenten zijn. Voor de correctie voor de wisselwerkingen bij heliumtemperaturen gebruikten wij de door DE KLERK¹⁶ bepaalde waarde: $-0.34 \times 10^{-3} R/T^2$. De correctie voor de roosterentropie namen wij weer gelijk aan de bij de aluinen gebruikte term: $0.12 \times 10^{-3} RT^3$.

a) DE SUSCEPTIBILITEITSMETINGEN werden uitgevoerd bij $\nu = 225$ Hz. Fig. 23 geeft de resultaten. Het blijkt, dat χ' een maximum vertoont bij

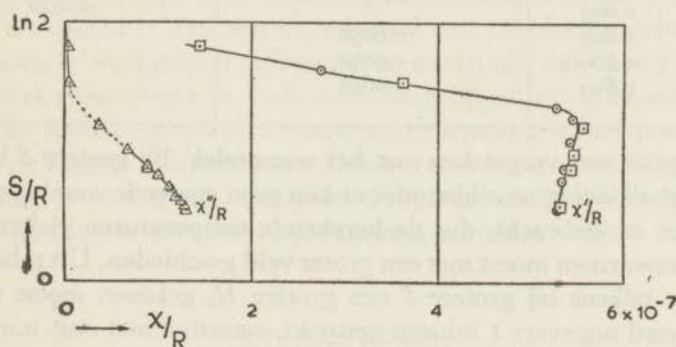


Fig. 23 Susceptibiliteiten van koperkaliumtuttonzout als functie van de entropie. χ''/R is op een tien maal vergrote schaal getekend

□ en △ $H_0 = 0.609 \text{ O}$, ○ $H_0 = 6.09 \text{ O}$, $\nu = 225 \text{ Hz}$

$S = 0.42 R$. Beneden dit maximum neemt χ' slechts zeer weinig af, χ'' neemt geleidelijk aan toe, maar blijft klein. De maximale verhouding χ''/χ' is 0.024 bij $S = 0.19 R$. χ' is beneden zijn maximum iets afhankelijk van het meetveld. χ'' hangt vrij sterk van H_0 af, voor $H_0 = 6.09 \text{ O}$ konden, helaas, geen nauwkeurige waarden van χ'' worden verkregen, de warmteontwikkeling was te groot. Zowel χ' als χ'' nemen toe met afnemende H_0 .

b) DE REMANENTIES bleken buitengewoon klein en waren dientengevolge niet nauwkeurig te meten. Bij $S = 0.20 R$ vonden wij $\Sigma_e = 0.03 \pm 0.01$ gauss cm^3/mol bij een meetveld van 1.08 O . De ballistische susceptibiliteit was bijna 1% groter dan χ' .

d) TEMPERATUURBEPALINGEN werden uitgevoerd met χ'' ($H_0 = 0.609 \text{ O}$, $\nu = 225 \text{ Hz}$) als thermometrische parameter. Bij de laagste temperaturen kon met hetzelfde veld H_0 een warmteontwikkeling worden verkre-

TABEL XVII

TEMPERATUURBEPALINGEN AAN KOPERKALIUMTUTTONZOUT

| \bar{S}/R | H_0 in \AA | T in $^{\circ}\text{K}$ | |
|-------------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|
| | | warmtetoever voldoende | warmtetoever onvoldoende |
| 0.365 | 1.827 | 0.025 | |
| 0.333 | 1.218 | | 0.0075 |
| 0.325 | 1.218 | 0.016 | |
| 0.322 | 1.218 | 0.015 | |
| 0.302 | 0.609 | | 0.0057 |
| 0.280 | 0.609 | | 0.0040 |
| 0.265 | 0.609 | 0.0058 | |
| 0.240 | 0.609 | 0.0050 | |
| 0.231 | 0.609 | 0.0046 | |

gen, die groot was vergeleken met het warmtelek. Bij grotere S bleek de warmteontwikkeling onvoldoende; er kon geen correctie voor het warmtelek worden aangebracht, dus de berekende temperaturen vielen te laag uit. Het verwarmen moest met een groter veld geschieden. Uit tabel XVII blijkt, hoe telkens bij grotere S een grotere H_0 gekozen moest worden. Meestal werd ongeveer 1 minuut gestookt, waarin S met ong. 0.05 R toenam. Voor $S > 0.40 R$ lag de (χ'', S) -kromme niet voldoende vast om goede temperatuurbepalingen te kunnen doen.

In fig. 24 staan de gemeten temperaturen uitgezet tegen S/R , boven-

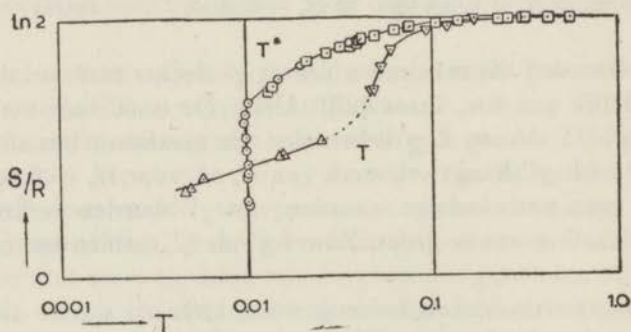


Fig. 24 Verband tussen de thermodynamische en magnetische temperatuur en de entropie bij koperkaliumtuttonzout

- T^* , metingen van CASIMIR, DE KLERK EN POLDER²³,
- T^* ($\nu = 225$ Hz),
- △ T , bepaald volgens de (χ'', χ''') -methode,
- ▽ T , metingen van GARRETT¹⁷

dien staan er de T^* -waarden in getekend. Het is interessant, dat de T - en de T^* -kromme elkaar snijden. De T^* -waarden sluiten goed aan bij vroegere bepalingen van CASIMIR, DE KLERK en POLDER²³. De T -kromme kan vloeiend aangesloten worden aan de door GARRETT¹⁷ gemeten waarden, die zich tot 0.05 °K uitstrekken. Dan blijkt, dat in de buurt van het maximum van χ' een grote soortelijke warmte optreedt. Als we het maximum van χ' als het curiepunt beschouwen, vinden we voor de curietemperatuur: 0.040 ± 0.005 °K.

Daar χ' anisotroop is, is het wel waarschijnlijk, dat ook χ'' verschillende waarden zal hebben voor verschillende richtingen in het kristal. Metingen van GARRETT aan een monokristal van cobaltammoniumtuttonzout²⁴, waar χ' veel sterker anisotroop is, wezen uit, dat daar χ'' ook bijzonder sterk anisotroop was. Indien een dergelijk effect voorkomt, kunnen belangrijke fouten optreden in temperatuurbepalingen aan poeders, speciaal bij de laagste temperaturen. Het warmtecontact tussen de kristalletjes zal dan zo gering zijn, dat grote temperatuurverschillen tussen verschillend georiënteerde kristalletjes kunnen ontstaan.

LITERATUUR

1. DE KLERK, D., STEENLAND, M. J., GORTER, C. J., Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden 278 c; Physica **15** (1949) 649.
2. STEENLAND, M. J., DE KLERK, D., GORTER, C. J., Commun. 278 d; Physica **15** (1949) 711.
3. STEENLAND, M. J., DE KLERK, D., POTTERS, M. L., GORTER, C. J., Commun. 284 d; Physica **17** (1951) 149.
4. DE KLERK, D., STEENLAND, M. J., GORTER, C. J., Commun. 282 a; Physica **16** (1950) 571.
5. STEENLAND, M. J., VAN DER MAREL, L. C., DE KLERK, D., GORTER, C. J., Commun. 279 c; Physica **15** (1949) 906.
6. STEENLAND, M. J., DE KLERK, D., BEUN, J. A., GORTER, C. J., Commun. 284 d; Physica **17** (1951) 161.
7. DE KLERK, D., Acad. Proefschrift, Leiden (1948).
8. HEBB, M. H., PURCELL, E. M., J. chem. Phys. **5** (1937) 338.
9. CASIMIR, H. B. G., DE HAAS, W. J., DE KLERK, D., Commun. 256 a; Physica **6** (1939) 241.
10. BLEANEY, B., HULL, R. A., Proc. Roy. Soc., London, A **178** (1941) 74.
11. DE KLERK, D., POLDER, D., Commun. 262 d; Physica **8** (1941) 508.
12. BENZIE, R. J., COOKE, A. H., Proc. phys. Soc. A **63** (1950) 213.
13. BROER, L. J. F., Physica **13** (1947) 353.
14. BIJL, D., Commun. 280 b; Physica **16** (1950) 269.
15. KURTI, N., Proc. int. Conf. low Temp., M. I. T. (1949) p. 59.
16. DE KLERK, D., Commun. 270 c; Physica **12** (1946) 513.
17. GARRETT, C. G. B., Proc. Roy. Soc., London, A **203** (1950) 375.

18. REEKIE, J., Proc.Roy.Soc., London, A **173** (1939) 367.
19. HUPSE, Miss J.C., Commun. 265 d; Physica **9** (1942) 633.
20. BLEANEY, B., PENROSE, R.P., PLUMPTON, B.I., Proc.Roy.Soc., London, A **198** (1949) 406.
21. PRYCE, M.H.L., Nature, London, **162** (1948) 538.
22. PRYCE, M.H.L., Proc.phys.Soc. A **63** (1950) 25.
23. CASIMIR, H.B.G., DE KLERK, D., POLDER, D., Commun. 261 a; Physica **7** (1940) 737.
24. GARRETT, C.G.B., Proc.Roy.Soc., London, A **206** (1951) 242.

HOOFDSTUK IV

INTERPRETATIE VAN DE MEETRESULTATEN

§ 1 ALGEMENE DISCUSSIE. VOORDELEN VAN METINGEN AAN EEN MASSIEF PRAEPARAAT

Algemeen overzicht

De metingen geven het volgende algemene beeld van het gedrag van de aluinen en tuttonzouten bij zeer lage temperaturen:

1) DE SUSCEPTIBILITEITEN χ en χ' bereiken met afnemende temperatuur een maximum. χ'' neemt in de buurt van dit maximum sterk toe; χ , χ' en χ'' worden afhankelijk van de amplitude van het meetveld, χ' en χ'' bovendien van de frequentie.

2) HYSTERESISVERSCHEIJNSELEN treden op beneden een temperatuur T_c . In die gevallen, waarin een nauwkeurige bepaling mogelijk was, bleken de maxima van χ en χ' iets beneden T_c te liggen, terwijl χ'' al iets boven T_c meetbaar werd. In tabel XVIII zijn voor alle onverdunde zouten $(S/R)_c$ en T_c , resp. entropie en temperatuur, beneden welke hysteresis gaat optreden, opgegeven. Een nauwkeurige bepaling van T_c is, helaas, bijzonder moeilijk. T_c ligt meestal aan de grens van het gebied, waar bepalingen van de thermodynamische temperatuur volgens een van de gevolgd meetmethoden nog mogelijk zijn.

De waarden van de remanenties zijn steeds zeer klein, de hysteresislussen zijn al gesloten lang voordat de magnetisatie zijn verzadigingswaarde heeft bereikt.

3) DE SOORTELIJKE WARMTE neemt in de buurt van T_c sterk toe.

TABEL XVIII

OVERZICHT VAN DE CURIEPUNTEN

| | $(S/R)_c$ | T_c | C' |
|---------------------------|-----------|------------------------|--------|
| Chroomkaliumaluin | 0.40 | 0.0040 ± 0.0004 °K | 0.0069 |
| Ijzerammoniumaluin | 0.64 | 0.03 ± 0.01 | 0.015 |
| Mangaanammoniumtuttonzout | 1.28 | 0.12 ± 0.02 | 0.020 |
| Koperkaliumtuttonzout | 0.42 | 0.040 ± 0.005 | 0.0022 |

HET VERDUNDE CHROOMALUIN vertoonde tot $T = 0.0014$ °K geen ma-

ximum in χ' en geen hysteresis, wel nam χ'' beneden $S = R \ln 2$ geleidelijk aan toe.

De verschijnselen 1, 2 en 3 moeten worden toegeschreven aan het optreden van een ordening van de spins van de paramagnetische ionen ten gevolge van hun onderlinge wisselwerking. Wel wordt in die gevallen waarin elektrische splittingsen voorkomen (zie I, § 3) het verloop van de susceptibiliteit en van de soortelijke warmte beneden 1°K ook door deze splittingsen bepaald. HEBB en PURCELL¹ berekenden, dat de susceptibiliteit, als één niveausplitsing $k\delta$ voorkomt, is voor te stellen door $\chi_0 = \gamma C/T$, waarbij γ een ingewikkelde functie van δ/T is, die kleiner is dan 1 en afneemt als de temperatuur daalt. De soortelijke warmte ten gevolge van de elektrische splittingsen is voor $\delta/T \ll 1$ evenredig met $(\delta/T)^2$, bereikt een maximum en neemt dan snel af. Meestal is hij alweer sterk gedaald, voordat de bovengenoemde stijging in de buurt van T_c begint.

Volgens het theorema van KRAMERS blijven, als slechts elektrische splittingsen optreden, alle niveaus minstens tweevoudig ontaard. De entropie kan dan niet beneden $R \ln 2$ dalen. De tweevoudige ontaarding kan slechts worden opgeheven door de onderlinge wisselwerkingen, zodat wij moeten verwachten, dat deze bij de laagste temperaturen ($S < R \ln 2$) de beslissende rol spelen. Hun invloed op de susceptibiliteit en de soortelijke warmte is zeer moeilijk theoretisch te behandelen. Men dient zich eerst af te vragen, van welke aard de wisselwerking is. Plaatsruilwisselwerking lijkt onwaarschijnlijk gezien de grote onderlinge afstand van de magnetische ionen. Vandaar dat men aanvankelijk alle theorieën gebaseerd heeft op magnetische dipoolwisselwerking. Deze is moeilijk te behandelen, omdat de wisselwerkingsenergie slechts langzaam met de afstand afneemt, zodat men niet kan volstaan met alleen de naaste burens van een ion te beschouwen. We komen hierop in § 4 terug. Eerst willen wij nu bekijken:

Het verschil tussen de isotherme en de adiabatise magnetisatiekrommen

Alle metingen geschieden noodzakelijkerwijze adiabatise, zodat veldveranderingen met temperatuurveranderingen gepaard gaan. De vraag is, of dientengevolge belangrijke verschillen tussen de isotherme en de adiabatise magnetisatiekrommen zijn te verwachten. Volgens een bekende thermodynamische relatie is:

$$(\partial T / \partial H)_S = -(\partial \sigma / \partial S)_H \dots \dots \dots (1)$$

Dit betekent, dat in het gebied beneden het maximum in de susceptibiliteit een *negatief* magnetocalorise effect zal optreden. Bij het aanbrengen

van een veld, H_{ext} , neemt de temperatuur dus eerst af, gaat door een minimum en neemt pas daarna toe. De temperatuurverandering wordt volg. (1) gegeven door:

$$\Delta T = - \int_0^{H_{ext}} (\partial\sigma/\partial S)_{H_{ext}} dH_{ext} \dots \dots \dots (2)$$

Kennen wij dus $(\partial\sigma/\partial S)_{H_{ext}}$ als functie van H_{ext} , dan kunnen wij door integratie het temperatuurverloop langs een adiabaat berekenen. De in III, § 2, e beschreven metingen aan chromaluin leveren gegevens voor deze berekeningen. Gemeten werd χ als functie van S voor een groot aantal velden H_{ext} . Het meetveld stond loodrecht op H_{ext} zodat $\chi = (\sigma/H_{ext})_S$, indien het meetveld klein is t.o.v. H_{ext} . Door met H_{ext} te vermenigvuldigen verkrijgen wij krommen σ tegen S bij H_{ext} constant. Differentiëren we deze krommen grafisch, dan vinden we hieruit $(\partial\sigma/\partial S)_{H_{ext}}$ als functie van H_{ext} voor een aantal waarden van S . Daar de hellingen van de (σ, S) -krommen in de buurt van het maximum van σ moeilijk zijn te bepalen, zijn de temperatuurvariatiën daar ook niet nauwkeurig te berekenen. Wel valt te concluderen, dat bij de laagste entropie de maximale temperaturodaling nog kleiner is dan 10^{-4} °K en dat deze optreedt bij H_{ext} ongeveer gelijk aan 15 Ø. De temperatuurvariatiën in het hysteresisgebied zijn dus bijzonder klein, er zal slechts een gering verschil bestaan tussen isotherme en adiabatistische magnetisatiekrommen. Zolang de uitwendige velden kleiner dan 100 Ø blijven, zijn de temperatuurstijgingen kleiner dan 10^{-3} °K.

De voordelen van metingen aan een massief praeparaat

Metingen aan een massief praeparaat verdienen om onderstaande redenen de voorkeur boven metingen aan een praeparaat, dat uit kleine kristallen bestaat, die los tegen elkaar aan liggen.

- 1) Het is moeilijk uit de gemeten susceptibiliteit van een poeder de susceptibiliteit van de massieve stof af te leiden.
- 2) De warmtegeleiding van de massieve stof is groter.
- 3) Trillingen veroorzaken in een poeder een extra warmteontwikkeling, als de kristalletjes iets kunnen bewegen.
- 4) Een massief praeparaat heeft een kleiner oppervlak, dat bovendien eenvoudig vernist kan worden. Dientengevolge treedt minder snel verlies aan kristalwater op, zodat de metingen beter reproducieren. Ook adsorbeert een poeder meer heliumgas, waardoor het leegpompen van de praeparaatruimte langer duurt.
- 5) Anisotropieverschijnselen kunnen slechts aan een monokristal bestudeerd worden.

- 6) Indien de stof anisotrope g -waarden heeft, is voor een poeder de entropieverlaging in het magnetische veld niet eenvoudig te berekenen.

Ad 1. Er bestaan verschillende formules voor het verband tussen de susceptibiliteit van een poeder en van de massieve stof. Wegens de analogie in de mathematische beschrijving van de theorie van het magnetische veld, het elektrische veld, de elektrische geleiding en de warmtegeleiding kan men een formule, die voor de diëlectrische constante, het elektrisch geleidingsvermogen of het warmtegeleidingsvermogen van een poeder is afgeleid, ook toepassen op het geval van de magnetische permeabiliteit. Bij onze berekeningen pasten we steeds de formule van BREIT² toe.

Stel: χ_1 is de susceptibiliteit per cm^3 van een oneindig lange cylinder massieve stof; het poeder bestaat uit homogeen gemagnetiseerde bolvormige deeltjes; de vulfactor is f .

Volgens BREIT wordt nu de susceptibiliteit van het poeder per cm^3 stof gegeven door:

$$\chi_p = \frac{\chi_1}{1 + (4\pi/3)(1-f)\chi_1/\mu_0} \dots \dots \dots (3)$$

Deze formule is het analogon van een door MAXWELL³ afgeleide formule voor het elektrisch geleidingsvermogen van bolvormige korrels. RAYLEIGH⁴ gaf later hiervoor een volgende benadering voor een enkelvoudig kubisch rooster. DE VRIES⁵ berekende ook het midbloks bezette en het in de zijden gecenterde kubische rooster.

Voor de diëlectrische constante stelde BÖTTCHER⁶ (naar aanleiding van beschouwingen van ONSAGER⁴⁷) eveneens voor bolvormige deeltjes een formule op, die later door DE KLERK⁷ ook voor het magnetische geval werd afgeleid:

$$\frac{\chi_p}{3\mu_0 + 12\pi f\chi_p} = \frac{\chi_1}{3\mu_0 + 4\pi\chi_1 + 8\pi f\chi_p} \dots \dots \dots (4)$$

Tenslotte heeft BRUGGEMAN⁸ nog een benaderingsformule gegeven, die na omrekening op susceptibiliteiten luidt:

$$1 - f = \frac{\chi_1 - f\chi_p}{\chi_1} \left(\frac{\mu_0}{\mu_0 + 4\pi f\chi_p} \right)^{1/3} \dots \dots \dots (5)$$

De formules 4 en 5 komen in eerste benadering overeen met 3 als $4\pi f\chi_p \ll \mu_0$. Bij heliumtemperaturen is dit het geval. Bij lagere temperaturen echter kan χ_p flinke waarden aannemen, zodat men dan de formules goed kan vergelijken. Onze metingen aan ijzeraluin maken dit mogelijk, doordat zowel aan een massief praeparaat als aan een poeder

werd gemeten. Voor twee entropieën, iets boven het maximum van de susceptibiliteit, voerden we de vergelijking uit.

| S/R | χ_1 volgens meting | χ_p volgens: | | | | |
|-------|-------------------------------|-------------------|---------|---------|---------|---------|
| | | meting | form. 3 | form. 4 | form. 5 | form. 6 |
| 0.710 | 1.51 | 0.69 | 0.49 | 1.20 | 0.79 | 0.59 |
| 0.610 | 3.43 | 0.92 | 0.59 | 2.65 | 1.33 | 0.75 |

De waarden uit de tweede en derde kolom zijn verkregen door de susceptibiliteiten uit de gemeten krommen voor $H_e = 4.31 \text{ O}$ af te lezen en daarna op de gebruikelijke wijze voor het ontmagnetiserende veld te corrigeren. De factor f was gelijk aan 0.67.

Ons resultaat stemt overeen met de conclusies van DE VRIES⁵, die een uitvoerig onderzoek instelde naar de geldigheid van deze zelfde formules voor het warmtegeleidingsvermogen van een poeder: de formule van BÖTTCHER-DE KLERK geeft veel te grote waarden, de gemeten waarden liggen in tussen de formules van MAXWELL-BREIT en BRUGGEMAN.

De experimentele correctie op formule 3, die wij in III, § 3 bespraken, komt neer op een wijziging van (3) in:

$$\chi_p = \frac{\chi_1}{1 + (4\pi/3)(0.92 - f)\chi_1/\mu_0} \dots \dots \dots (6)$$

Hiermee was het verband in de buurt van het maximum van de susceptibiliteit goed weer te geven, maar uit bovenstaand staatje blijkt, dat bij iets hogere temperaturen ook (6) vrij grote verschillen geeft.

Brengen wij op formule 3 de correcties volgens DE VRIES⁵ aan, dan geeft bij $S/R = 0.610$ een midbloks bezette kubische rangschikking een 10% grotere waarde, een in de zijden gecenterde rangschikking een ongeveer 5% grotere waarde. Dit is dus nog te weinig om overeenstemming met de gemeten waarde te verkrijgen.

De susceptibiliteiten zijn dus met geen van de vermelde formules nauwkeurig in elkaar om te rekenen. Een uitgebreid onderzoek, waarbij de invloed van f en de invloed van vorm en grootte van de kristalletjes wordt nagegaan, lijkt gewenst.

Chroomaluin

Hoewel deze stof zeer uitvoerig onderzocht is, blijkt zijn gedrag bijzonder moeilijk voor de theorie toegankelijk. Daar $s = 3/2$ is het laagste baan-niveau viervoudig ontaard. Door een electricch veld van lagere dan kubische symmetrie wordt het gesplitst in twee doubletten. Uit het (χ, S) -verloop boven 0.5°K volgt met de theorie van HEBB en PURCELL¹ een splitsingsparameter δ van ongeveer 0.25°K . Metingen met paramagnetische resonantie van BLEANEY⁹ toonden echter aan dat niet alle chroomionen equivalent zijn, maar dat twee splitsingen optreden, één met $\delta = 0.22^\circ\text{K}$ en één met $\delta = 0.388^\circ\text{K}$. BLEANEY¹⁰ heeft eveneens soortelijke warmte metingen uitgevoerd tussen 0.05°K en 1°K . Deze metingen sluiten goed aan bij onze metingen bij lagere temperaturen, maar het verloop van de soortelijke warmte blijkt noch met één δ van ongeveer 0.25°K noch met twee δ 's te beschrijven. Dit volgt direct uit het feit, dat het plateau in de entropie niet bij $S = R \ln 2 = 0.69 R$, maar eerst bij $S \approx 0.44 R$ ligt (fig. 10, blz. 43). Voordat het plateau is bereikt, moet dus nog een andere wisselwerking zijn invloed doen gelden. De hyperfijnsplitsing ten gevolge van de aanwezigheid van 9% ⁵³Cr kan hiervoor niet aansprakelijk gesteld worden^{10,11}. Waarschijnlijk geeft dus de wisselwerking tussen de magnetische ionen reeds een belangrijke entropieverlaging, voordat het curiepunt wordt bereikt. Het plateau in de entropie is echter zeer vlak, de soortelijke warmte is daar dus zeer klein. Uit fig. 10 schatten wij, dat de soortelijke warmte bij $S \approx 0.44 R$, $T \approx 0.01^\circ\text{K}$ een minimum van ten hoogste ongeveer $0.06 R$ bereikt. Zou de soortelijke warmte ten gevolge van de wisselwerkingen tot deze temperatuur evenredig met $1/T^2$ verlopen, dan zou hieraan dus hoogstens een entropiedaling van $0.03 R$ beantwoorden. Om de veel grotere gevonden entropiedaling te kunnen verklaren moet men aannemen, dat de genoemde soortelijke warmte met afnemende temperatuur eerst vrij aanzienlijk wordt, een maximum vertoont, afneemt en bij ongeveer 0.01°K een minimum bereikt. Volgens de formules van VAN VLECK¹² vertoont de magnetische dipool soortelijke warmte onder invloed van een electriche niveausplitsing een dergelijk verloop, maar bij veel hogere temperaturen (minimum bij $0.4 \delta^\circ\text{K}$). Tot dusver is het verloop van de (S, T) -kromme en in het bijzonder het lage plateau in de entropie dus nog niet bevredigend verklaard.

KURTI¹³ gaf voor het curiepunt op: $S_c = 0.46 R$. Onze metingen gaven voor praeparaat 2 : $S_c = 0.40 R$ en voor praeparaat 4 : $S_c = 0.42 R$, hoewel voor beide dezelfde δ kon gelden. Praeparaat 3 gaf een kleinere δ , terwijl S_c zeker niet groter dan $0.40 R$ was. De metingen reproduceren dus vrij slecht. Voor T_c vond men in Oxford, waar men γ -straling voor de warmtetoever toepast, steeds veel grotere waarden (boven 0.01 °K).

Ijzeraluïn

Hier zijn de discrepanties minder groot dan bij chroomaluïn. De resultaten van metingen in Oxford aan een ellipsoïde 1 : 3 zijn gepubliceerd door KURTI¹³ en COOKE¹⁴.

Zij geven op: $S_c = 0.65 R$, $T_c = 0.042$ °K.

Wij bepaalden: $S_c = 0.64 R$, $T_c = 0.030$ °K.

De waarden van S_c komen goed overeen en liggen dicht beneden $R \ln 2 = 0.69 R$. De door COOKE gegeven (T^*, S) -kromme stemt ook goed overeen met onze metingen aan de ellipsoïde 1 : 2 (de waarde van H_e werd door COOKE niet vermeld).

Uit de door KURTI besproken metingen blijkt, dat het maximum in de (σ, T) -krommen al verdwijnt in een uitwendig veld van ongeveer $50 \text{ } \emptyset$, hetgeen overeenstemt met onze metingen, volgens welke de remanenties bij $S = 0.27 R$ in een veld van ongeveer $50 \text{ } \emptyset$ verdwenen. In tegenstelling tot onze resultaten bij chroomaluïn blijkt uit de Oxfordse metingen aan ijzeraluïn niet duidelijk, dat het maximum van σ zich naar lagere entropie verplaatst als H_{ext} toeneemt.

Bovendien wijkt het verloop van de (S, T) -kromme beneden T_c volgens COOKE sterk af van onze resultaten, voornamelijk doordat volgens COOKE in de buurt van T_c vrijwel geen minimum in de soortelijke warmte voorkomt. Bijvoorbeeld is bij $S = 0.35 R$:

$T(\text{Oxford}) = 0.027$ °K, $T(\text{Leiden}) = 0.010$ °K.

De hysteresis- en relaxatieverschijnselen bij ijzeraluïn zijn zeer analoog aan die bij chroomaluïn, ook wat betreft de orde van grootte.

Verdund chroomaluïn

Hier werd bij ongeveer $S = R \ln 2$ ($T = 0.01$ °K) een minimum in de soortelijke warmte gevonden, een reden te meer om de verschuiving van dit minimum bij onverdund chroomaluïn op rekening van de wisselwerking tussen de magnetische ionen te stellen. Beneden het minimum werden geen hysteresisverschijnselen, maar werd slechts een toenemen van χ'' waargenomen. KURTI¹⁵ rapporteerde metingen aan een mengkristal

van (28 at% Fe, 72 at% Al)-ammoniumaluin. Hiervoor werd ook geen curiepunt gevonden, hoewel iets lagere temperaturen dan met onverdund ijzeraluin werden bereikt. MALAKER¹⁶ mat aan onverdund en verdund cobaltammoniumtuttonzout. Voor het onverdunde zout vond hij een $T_c = 0.12$ °K. Reeds bij een verdunning met 56 at% Zn vond hij geen overgangspunt meer, hoewel hij een twee maal zo grote susceptibiliteit bereikte.

Mangaanammoniumtuttonzout

Hier is evenals bij ijzeraluin $s = 5/2$, dus het laagste baanniveau is ten gevolge van de spin zesvoudig ontaard. ⁵⁵Mn heeft echter een kernmoment, $I = 5/2$. Uit metingen van BLEANEY en INGRAM¹⁷ is gebleken, dat de hyperfijnstructuur aanleiding geeft tot 6 enkelvoudige en 15 dubbele niveaus, uitgespreid over 0.4 °K. Het schema van de energieniveaus is dus zeer gecompliceerd. BLEANEY¹⁸ beschouwde de invloed van de hyperfijnstructuur op het verloop van de susceptibiliteit. Hij liet zien, dat er in eerste benadering slechts een invloed is voor de niveaus waarvoor $m = \pm \frac{1}{2}$. Deze liggen bij mangaanammoniumtuttonzout onderaan, de invloed is dus waarschijnlijk slechts bij lage temperaturen van belang. Een eenvoudige beschrijving is niet te geven, daar de hyperfijnsplittingsen hier dezelfde orde van grootte hebben als de elektrische splittingsen.

Tot een ruimtelijke ordening van de magnetische momenten van de ionen kan de hyperfijnsplitsing niet bijdragen daar hij zich binnen het ion afspeelt. Wel moet de hyperfijnstructuur er zeker ten dele voor verantwoordelijk worden gesteld, dat niet zeer lage temperaturen worden bereikt.

De Oxfordse bepalingen van het curiepunt stemmen vrij goed overeen met onze resultaten.

KURTI¹³ geeft: $S_c = 1.27 R$, $T_c = 0.15$ °K.

Wij maten: $S_c = 1.28 R$, $T_c = 0.12$ °K.

COOKE¹⁴ geeft echter beneden T_c een geheel ander (S, T)-verband. Volgens de Oxfordse metingen is $T > T^*$ (bol), volgens onze metingen is steeds $T < T^*$ (bol). Er is wel goede overeenstemming tussen de door ons aan de ellipsoïde 1 : 3 ballistisch gemeten susceptibiliteiten en de door COOKE gemeten susceptibiliteiten aan een ellipsoïde 1 : 4, als beide op een bol worden herleid.

KURTI¹⁵ vermeldt remanenties, die een factor 100 groter zijn dan onze waarden. Misschien is dit verschil te wijten aan een verschillende wijze van vervaardigen van de praeparaten. In Oxford maakt men de prae-

paraten door poeder sterk samen te persen. Misschien ontstaan hierbij grote inhomogeniteiten in de stof en dientengevolge bredere hysteresislussen.

Het mangaanammoniumtuttonzout onderscheidde zich van de overige gemeten zouten door ongeveer tien maal zo grote waarden van χ'' . Daar de remanenties juist bijzonder klein waren, zal χ'' voornamelijk een gevolg van relaxatie zijn. Men kan trachten uit de gemeten χ' en χ'' een relaxatietijd af te leiden door aan te nemen, dat χ' en χ'' door de bekende functies van DEBIJE zijn voor te stellen. Hierbij treedt als complicatie op, dat we de susceptibiliteiten moeten omrekenen op een oneindig lang massief lichaam. Daartoe moet van H_e een veld worden afgetrokken, dat niet in phase is met H_e . Dientengevolge is het veld in de korrels, H , ook niet in phase met H_e .

Stel: het phaseverschil tussen σ en H_e : φ ,

het phaseverschil tussen H_e en H : $-\varphi'$,

dan is het phaseverschil tussen σ en H : $\varphi + \varphi'$.

φ kunnen we berekenen uit $\text{tg } \varphi = \chi''/\chi'$. De berekening van φ' plaatst ons voor de moeilijkheid een goede uitdrukking voor het inwendige veld in de korrels van een poeder te vinden (zie blz. 76). Kiezen wij hiervoor de formule van BREIT, dan verkrijgen wij onderstaande resultaten. Onderaan elke kolom staat de relaxatietijd τ berekend uit $\omega\tau = \text{tg}(\varphi + \varphi')$.

| | $S/R = 1.03$ | | | $S/R = 0.726$ | | | $S/R = 0.249$ | | |
|----------------------|---------------|----------------|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|----------------|---------------|
| | Bol 225 Hz | Ell. 225 Hz | Bol 525 Hz | Bol 225 Hz | Ell. 225 Hz | Bol 525 Hz | Bol 225 Hz | Ell. 225 Hz | Bol 525 Hz |
| φ | 4°20' | 8°10' | 7°50' | 8°40' | 15°50' | 13°50' | 19° 0' | 22°30' | 26°20' |
| φ' | 10° 0' | 10°10' | 14°30' | 12°20' | 11°30' | 15°30' | 10°10' | 6°10' | 10°20' |
| $\varphi + \varphi'$ | 14°20' | 18°20' | 22°20' | 21° 0' | 27°20' | 29°20' | 29°10' | 28°40' | 36°40' |
| $\tau \times 10^3$ | 0.18 | 0.23 | 0.12 | 0.27 | 0.36 | 0.17 | 0.39 | 0.39 | 0.23 |

Men ziet hoe de phaseverschillen met afnemende temperatuur toenemen. De onnauwkeurigheid is vrij groot, maar men kan wel concluderen, dat de op deze wijze berekende τ niet onafhankelijk van de frequentie is. De susceptibiliteiten voldoen dus niet aan de eenvoudige formules van DEBIJE. Uitbreiding van de formule voor χ' tot $\chi' = \chi^0/(1 + \omega^2\tau^2) + A$ kon eveneens geen uitkomst brengen. De hier berekende waarden van τ zijn ook te klein om aansprakelijk gesteld te kunnen worden voor de geconstateerde beïnvloeding van de uitslagen van de Zc-galvanometer.

Het gedrag van het zout bij een bepaalde temperatuur is dus niet met één relaxatietijd te beschrijven.

Ook bij spinroosterrelaxatie¹⁹ en bij dielectrische relaxatie²⁰ is een continue verdeling van relaxatietijden gevonden.

Koperkaliumtuttonzout

Daar voor het Cu^{++} -ion $s = \frac{1}{2}$, is het grondniveau ten gevolge van de spin slechts tweevoudig ontaard, een ontaarding, die door de kristalvelden niet kan worden opgeheven. Koperzouten lijken dus zeer geschikt om het effect van de magnetische wisselwerking alleen te kunnen bestuderen. Echter heeft zowel ^{63}Cu als ^{65}Cu een kernspin ($I = 3/2$). Soortelijke warmtemetingen bij vloeibare luchttemperaturen van BROER en KEMPERMAN²¹, bij heliumtemperaturen van BIJL²² en beneden 1 °K van DE KLERK²³ gaven alle een bijdrage tot de soortelijke warmte, evenredig met $1/T^2$, die ongeveer vijf maal zo groot was als volgens VAN VLECK voor dipoolwisselwerking wordt berekend. DE VRIJER²⁴, BENZIE en COOKE²⁵ en GARRETT²⁶ hebben toen paramagnetische relaxatiemetingen bij heliumtemperaturen verricht waarbij ook aan magnetisch verdund zout werd gemeten. Zo konden zij de bijdrage van de hyperfijnsplitsing afscheiden van de totale soortelijke warmte, daar eerstgenoemde onafhankelijk van de verdunning is. De resterende soortelijke warmte bleek toch nog ongeveer vier maal zo groot als berekend voor dipoolwisselwerking. Dit schrijft men nu toe aan het optreden van een plaatsruilwisselwerking. In dit verband is het interessant, dat wij ook een veel hogere T_c vonden, dan men met dipoolwisselwerking alleen kan verklaren (zie § 5).

Het meest extreme gedrag van een kopertuttonzout werd echter door BENZIE en COOKE²⁷ aan $\text{CuCs}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ geconstateerd. Dit zout vertoont een curiepunt bij 3.1 °K, beneden welk punt remanenties tot 6.5% van de magnetisatie bij $H_e = 40 \text{ O}$ werden gevonden. Een meetbare χ'' werd al bij temperaturen iets boven de curietemperatuur gevonden. Het merkwaardige is nu, dat voor dit zout het deel van de soortelijke warmte, dat evenredig is met $1/T^2$, van alle kopertuttonzouten verreweg het dichtst ligt bij de waarde, die volgens VAN VLECK voor dipoolwisselwerking zou gelden.

§ 3 DE ANHYDRISCHE ZOUTEN EN OXYDEN VAN DE IJZERGROEP

De door ons gevonden verschijnselen vertonen phaenomenologisch een sterke overeenkomst met de verschijnselen, die men aantreft bij vele anhydrische zouten en oxyden van de ijzergroep bij temperaturen boven

1 °K. De susceptibiliteiten van deze zouten volgen bij hoge temperaturen in het algemeen een wet van CURIE-WEISS. De eerste aanwijzingen voor het optreden van een maximum in de susceptibiliteit als functie van de temperatuur vonden HONDA en ISHIWARA²⁸ bij CuBr_2 (bij -90 °C) en THÉODORIDÈS²⁹ bij Cr_2O_3 (bij 60 °C). KAMERLINGH ONNES, OOSTERHUIS en JACKSON³⁰ vonden, dat zouten als FeSO_4 en NiSO_4 bij waterstof-temperaturen flinke afwijkingen van de wet van CURIE-WEISS vertoonden. In 1925 maten WOLTJER en KAMERLINGH ONNES³¹ de susceptibiliteiten van CrCl_3 , CoCl_2 en NiCl_2 in het waterstofgebied en vonden, dat deze afhingen van de veldsterkte. In aansluiting hierop onderzochten WOLTJER en WIERSMA³² het gedrag van FeCl_2 en DE HAAS en GORTER³³ van CuCl_2 en CuSO_4 . SCHUBNIKOW en SHALYT³⁴ ontdekten, dat bij CrCl_3 , FeCl_2 , NiCl_2 en CoCl_2 bij waterstoftemperaturen kleine remanenties voorkwamen en SCHUBNIKOW en TRAPEZNIKOWA³⁵ vonden, dat de soortelijke warmte bij lage temperaturen één of meer maxima vertoonde. Voor CrCl_3 en CoCl_2 viel het belangrijkste maximum in ieder geval samen met het punt, waar de remanenties verschenen, zodat alle aanleiding bestond het maximum aan een orde-war-overgang toe te schrijven. BECQUEREL en VAN DEN HANDEL³⁶ ontdekten ook hysteresiseffecten in de magnetische rotatie van het polarisatievlak van enkele natuurlijke kristallen, die FeCO_3 bevatten. Bovendien namen zij naloopverschijnselen waar, de rotatie bereikte niet onmiddellijk zijn definitieve waarde. DE HAAS en SCHULTZ³⁷ stelden met de koppelbalans een uitgebreid onderzoek in naar het verloop van de magnetisaties en de remanenties voornamelijk van een aantal halogeniden en sulfaten van de ijzergroep bij waterstoftemperaturen. BIZETTE en TSAÏ³⁸ maten een groot aantal oxyden en enkele fluoriden. FOËX en LA BLANCHETAIS³⁹ maten NiO . De oxyden vertonen over het algemeen al anomalieën bij een temperatuur van enkele honderden graden Kelvin. SQUIRE⁴⁰ bestudeerde speciaal mangaanverbindingen, BRIT-TER, STARR en KAUFMANN⁴¹ onderzochten nog eens in het bijzonder de chloriden.

De resultaten van al deze metingen zijn als volgt samen te vatten:

1. De meeste verbindingen vertonen bij lage temperaturen een abnormaal gedrag van de susceptibiliteit. Naar het verloop van de susceptibiliteit met de temperatuur kan men de stoffen globaal in twee groepen indelen:

a. χ vertoont een maximum als functie van de temperatuur. Dit vindt men bijvoorbeeld bij:

Cr_2O_3 ^{29, 42}, MnF_2 ^{37, 38, 61}, MnO ³⁸, FeCl_2 ^{32, 34, 41}, FeCO_3 ^{36, 38}, NiO ³⁹, NiCl_2 ^{31, 34, 37, 41}, CoCl_2 ^{31, 34, 37, 41}, CoO ^{38, 39}, CuCl_2 ³³, CuBr_2 ²⁸.

Voorzover bekend gaat hiermee steeds samen, dat χ beneden het maximum enigszins van het veld afhangt en wel neemt χ in het algemeen toe met toenemend veld. Voor FeCl_2 - en in geringe mate voor CoCl_2 - heeft de magnetisatiekromme bij waterstoftemperaturen een S-vorm.

b. χ gaat beneden een bepaalde temperatuur juist sterk toenemen. Dit treedt bijvoorbeeld op bij:

CrCl_3 ^{31, 34, 37}, CrF_3 ³⁸, CoCO_3 ³⁸, CuF_2 ³⁷.

In dit geval neemt χ af met toenemend veld.

In elke groep komen zowel zouten met een positieve als met een negatieve constante van WEISS voor.

Een aantal zouten vertoont bij waterstoftemperaturen nog geen anomalieën van het type a of b. Voorbeelden: MnSO_4 ³⁷ en MnJ_2 ³⁷.

2. In alle gevallen, waarin χ afhankelijk is van de veldsterkte, treden ook kleine remanenties op, die in het algemeen toenemen met afnemende temperatuur, maar enige orden van grootte kleiner blijven dan de maximaal bereikte magnetisatie. In vele gevallen vond SCHULTZ, dat iets grotere remanenties optraden, als de stof zich tijdens het afkoelen in een groot veld bevond. Deze remanenties noemde hij thermoremanenties.

3. Metingen van de soortelijke warmte geven steeds een maximum te zien bij een temperatuur, die dicht bij de temperatuur ligt, waar χ een anomaal gedrag gaat vertonen.³⁵

4. Voor een aantal oxyden kon een geringe verandering in de kristalstructuur worden geconstateerd bij een temperatuur, waar het anormale gedrag begint^{43, 44, 45}.

5. Bij verdunning van de paramagnetische ionen verplaatst het maximum zich snel naar lagere temperaturen (BIZETTE³⁸).

Het gedrag van de stoffen uit groep b doet in vele opzichten denken aan het gedrag van gewone ferromagnetische stoffen. Het gedrag van de stoffen uit groep a is echter geheel afwijkend. Wij zullen hieronder zien, hoe dit gedrag door de theorie kan worden beschreven.

§ 4 THEORIEËN OVER DE ONDERLINGE WISSELWERKINGEN

LORENTZ⁴⁶ beschouwde reeds de magnetische dipoolwisselwerking. Volgens zijn berekeningen leidt deze wisselwerking tot een extra veld ter plaatse van een ion veroorzaakt door de naburige ionen. Voor een stof in de vorm van een omwentelingsellipsoïde met ϵ als factor van het ontmag-

netiserende veld wordt dit extra veld gegeven door $(4\pi/3 - \epsilon)\sigma'/\mu_0$, als de ionen zich in een enkelvoudig kubisch rooster bevinden. Het totale 'locale' veld is dus $H_e + (4\pi/3 - \epsilon)\sigma'/\mu_0$ (zie blz. 24). Dit heeft ten gevolge dat, als de susceptibiliteit van de magnetisch oneindig verdunde stof gelijk aan C'/T is, de susceptibiliteit van de stof met magnetische dipoolwisselwerking oneindig groot wordt bij een temperatuur

$$T_c = (4\pi/3 - \epsilon)C'/\mu_0 \dots \dots \dots (7)$$

Magnetische wisselwerking zou dus kunnen leiden tot een kritische temperatuur van de orde C'/μ_0 . Deze is steeds lager dan 1 °K, zodat het anomale gedrag van de anhydrische zouten zeker niet door deze wisselwerking verklaard kan worden. Onze curietemperaturen zijn wel van de orde C'/μ_0 , zoals uit tabel XVIII (blz. 73) blijkt. Volgens (7) zou T_c echter afhankelijk moeten zijn van de uitwendige vorm. Wij vonden hiervoor geen aanwijzingen (zie blz. 51 en 57).

ONSAGER⁴⁷ verfijnde de beschouwingen van LORENTZ. Hij berekende een kleiner lokaal veld, met het gevolg dat geen kritische temperatuur optreedt.

VAN VLECK¹² gaf een streng opgezette quantummechanische behandeling. Door te grote mathematische moeilijkheden was hij slechts in staat benaderende oplossingen te geven voor relatief hoge temperaturen. Hij voorspelt geen kritische temperatuur. Zijn oplossingen zijn echter niet meer betrouwbaar bij temperaturen in de buurt van C'/μ_0 .

Het blijkt ook dat bovengenoemde theorieën voor geen van de door ons onderzochte zouten het verloop van de susceptibiliteit in de buurt van zijn maximum goed weergeven¹⁴.

SAUER⁴⁸ en LUTTINGER en TISZA⁴⁹ berekenden voor een aantal roosters van dipolen met louter magnetische wisselwerking welke configuratie bij $T = 0$ de kleinste energie bezit. Voor een in de zijden gecenterd kubisch rooster blijkt dit een configuratie te zijn, waarbij tegengesteld gerichte rijen van dipolen elkaar afwisselen, tenzij het praeparaat een zeer lang gerekte vorm heeft: voor $\epsilon < 0.6$ is een situatie met parallel gerichte dipolen gunstiger.

SAUER en TEMPERLEY⁵⁰ bekeken vervolgens de invloed van temperatuur en uitwendige velden volgens de methode van BRAGG-WILLIAMS. Zij leidden een kritische temperatuur, T_c , af, waar de antiparallelle ordening in een chaotische toestand overgaat. Deze hangt niet van de uitwendige vorm af. Wel neemt T_c snel af in een uitwendig veld. Het gebied van antiparallelle ordening wordt in het (H, T) -vlak begrensd door een kromme,

die loopt van T_c° naar H_g° , zodat $kT_c^\circ = 2mH_g^\circ$, waarbij m het magnetisch moment van de dipolen is.

ZIMAN⁵¹ bekeek een soortgelijk model met de methode van BETHE. Hij verkreeg een overeenkomstig resultaat. De verhouding kT_c°/mH_g° is ongeveer gelijk 1 en afhankelijk van het aantal naaste burenen.

KITTEL⁵² wees op de mogelijkheid, dat voor magnetische wisselwerking gebiedjes van parallel gerichte dipolen, analoog aan de gebiedjes van WEISS, worden gevormd. Berekent men de energie van dergelijke gebiedjes volgens LORENTZ, dan blijkt een kristal, dat uit zulke, beurtelings tegengesteld gerichte, gebiedjes bestaat, bij $T = 0$ een kleinere energie te bezitten dan een rooster van antiparallel gerichte dipolen.

Ook volgens deze theorie heeft de uitwendige vorm dus practisch geen invloed meer op de kritische temperatuur. De theorie gaat echter van de gewaagde veronderstelling uit, dat de formules van LORENTZ voor het locale veld mag worden toegepast.

Beschouwen wij nu de theorieën, waarmee men het gedrag van de anhydrysche zouten en oxyden heeft getracht te beschrijven, dan blijkt, dat men ook daar is uitgegaan van een model, dat enigszins overeenkomt met de configuratie van antiparallele dipolen volgens SAUER.

LANDAU⁵³ bekeek in 1933 al een plaatrooster met een ferromagnetische wisselwerking tussen de ionen uit één vlak, terwijl de wisselwerking tussen de ionen in aangrenzende vlakken een antiparallele oriëntatie begunstigt.

NÉEL⁵⁴ gaf een algemenere en consequentere opzet. Hij beschouwde een rooster, dat verdeeld kan worden in twee subroosters, A en B, die beide een gelijk aantal ionen bevatten, zodat een ion uit rooster A slechts ionen uit B als naaste burenen heeft, e.o. De wisselwerking tussen de ionen beschreef hij aldus: een ion van A(B) bevindt zich in een moleculair veld, dat evenredig is met de magnetisatie van B(A). Is het teken van het moleculaire veld gelijk aan het teken van het bekende weisveld dan zullen de ionen van beide subroosters bij voorkeur parallel gericht zijn. Dit geeft aanleiding tot het gewone ferromagnetische gedrag. Is het teken tegengesteld, dan vertonen de ionen een voorkeur voor antiparallele oriëntatie. Het blijkt, dat in dit geval een karakteristieke temperatuur, T_N , bestaat, beneden welke de subroosters een spontane, tegengesteld gerichte, magnetisatie vertonen. Stoffen met een dergelijk gedrag noemt men *antiferromagnetisch*. De richting van de spontane magnetisatie, $\vec{\sigma}_0$, wordt bepaald door de kristalanisotropie. Het verloop van de susceptibiliteit met de temperatuur zal afhangen van de richting, die het uitwendige veld,

\vec{H} , met $\vec{\sigma}_o$ maakt. Zijn ze evenwijdig, dan neemt de susceptibiliteit met dalende temperatuur tot nul af, zoals ook BITTER⁵⁵ aantoonde, is \vec{H} loodrecht op $\vec{\sigma}_o$, dan is de susceptibiliteit constant, dus gelijk aan $\chi(T_N)$. VAN VLECK⁵⁶ wees er op, dat de susceptibiliteit van een poeder bij $T = 0$ dus tot $2/3 \cdot \chi(T_N)$ zal zijn afgenomen. Veel stoffen uit groep a voldoen goed hieraan.

GARRETT⁵⁷, NAGAMIYA⁵⁸, YOSIDA⁵⁹ en GORTER en HAANTJES⁶⁰ werkten de theorie verder uit, speciaal voor het gedrag in grotere uitwendige velden. Voor $\vec{H} \perp \vec{\sigma}_o$ blijkt de susceptibiliteit onafhankelijk van H , voor $\vec{H} // \vec{\sigma}_o$ is aanvankelijk $d\chi/dH > 0$, tot een drempelveld wordt bereikt^{54, 59, 60}, dan plaatst $\vec{\sigma}_o$ zich loodrecht op \vec{H} . Een tweede grensveld, H_g , bepaalt de overgang van de antiparallelle toestand in de parallelle. GARRETT leidde af $kT_c^\circ = mH_g^\circ$, maar zijn H_g° blijkt volgens de meer exacte berekeningen van GORTER en HAANTJES een factor 2 te klein.

Alle bovengenoemde theorieën gaan uit van modellen met één voorkeursrichting voor de spins. Zij zijn dan ook goed van toepassing op metingen aan monokristallen, waarin een dergelijke voorkeursrichting valt te verwachten. Dit is bijvoorbeeld het geval bij MnF_2 , waaraan door STOUT en GRIFFEL⁶¹ werd gemeten, en bij $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, dat door VAN DEN HANDEL, GIJSMAN en POULIS⁶² werd onderzocht.

Voor deze laatste stof bevestigden de proeven met magnetische protonenresonantie van POULIS⁶³ de antiparallelle stand van de koperionen. Proeven van SHULL en SMART⁶⁴ met neutronendiffractie leverden het bewijs, dat ook in de zijden gecenterde roosters als MnO een antiparallelle ordening vertonen. Bij MnO blijken de op één na naaste burens antiparallel gericht. ANDERSON⁶⁵ verklaarde dit door aan te nemen, dat tussen de mangaanionen een indirecte plaatsruilwisselwerking via de zuurstofionen⁶⁶ bestaat, die van de richting afhangt. In een tweede artikel werkte ANDERSON⁶⁷ een aantal modellen met antiparallelle ordening uit voor in de zijden gecenterde kubische roosters, die in minstens vier subroosters moeten worden verdeeld. De magnetisatierichtingen van niet bij elkaar behorende subroosters behoeven niet gecorreleerd te zijn, met als gevolg, dat de susceptibiliteit beneden T_N niet tot $2/3 \cdot \chi(T_N)$ hoeft af te nemen. De daling is voor de verschillende modellen verschillend, er is zelfs een ordening mogelijk, waarbij χ constant blijft.

Alle bovengenoemde theorieën voorspellen voor $T > T_N$ een susceptibiliteit, die voldoet aan $\chi = C/(T - \vartheta)$. Voor twee subroosters met slechts wisselwerking tussen de ionen van verschillende subroosters wordt $\vartheta = -T_N$. Voert men ook wisselwerking tussen de ionen van eenzelfde

subrooster in⁵⁴, dan kan ϑ/T_N tot +1 toenemen, als deze wisselwerking een ferromagnetisch karakter heeft. SMART⁶⁸ werkte modellen uit met meer dan twee subroosters en beide soorten van wisselwerking.

Bij de huidige stand van de moleculaire veld theorieën zijn er dus nog vele mogelijkheden voor het verloop van de susceptibiliteit van een antiferromagnetische stof met de temperatuur, indien de stof meer dan één voorkeursrichting voor spontane magnetisatie bezit. Hiermee is in overeenstemming, dat het gedrag van de stoffen uit groep a in details vrij sterk varieert.

Geen van de theorieën over het antiferromagnetisme geeft rekenschap van het voorkomen van remanenties. Deze moeten hier als een secundair verschijnsel worden beschouwd, veroorzaakt, doordat de magnetisaties van de subroosters elkaar niet volledig compenseren.

Op de pogingen, die zijn ondernomen om een quantummechanische behandeling van het antiferromagnetisme te geven, zullen wij hier niet ingaan.

§ 5 NADERE DISCUSSIE VAN DE METINGEN

Wij willen nu het gedrag van de door ons gemeten zouten bespreken in verband met het in § 3 beschreven gedrag van de anhydrische zouten en de in § 4 genoemde theorieën. De aluinen vormen een in de zijden gecenterd kubisch rooster, de tuttonzouten zijn monoklien.

De curietemperaturen van de tuttonzouten, liggen belangrijk boven de hoogste waarde, die volgens LORENTZ mogelijk zou zijn ($4\pi/3 C'/\mu_0$), zoals uit tabel XVIII (blz. 73) blijkt. Dit maakt het zeer waarschijnlijk, dat de wisselwerking hier niet slechts van magnetische aard is. Bij de aluinen ligt T_c beneden de waarde volgens LORENTZ, ook nog indien we er rekening mee houden, dat volgens HEBB en PURCELL bij de temperatuur T_c vrijwel uitsluitend een betrekkelijk zwakke magnetische toestand bezet zal zijn (zie blz. 74).

Het verloop van de susceptibiliteit met de temperatuur

De susceptibiliteit bereikt een maximum in de buurt van T_c . Dit is kenmerkend voor een antiparallelle ordening. Uit de grootte van de daling van de susceptibiliteit na zijn maximum kan men geen verdere conclusies trekken. We zagen, dat de modellen voor antiferromagnetische, in de zijden gecenterd kubische, roosters⁶⁷ voor deze daling van χ nog veel

mogelijkheden openlaten. Bovendien treden bij onze zouten in het hysteresisgebied naloopverschijnselen op, waardoor de ballistische metingen worden beïnvloed. Voor chroomaluin vonden we bijvoorbeeld met de MO-galvanometer ($T_o = 1.3$ sec) een daling van ruim 10%, met de Zc-galvanometer ($T_o = 7$ sec) een daling van ruim 4%. Het is dus niet onmogelijk, dat de daling voornamelijk aan relaxatieverschijnselen moet worden toegeschreven. Dat dit ook voor de sterke afnemings bij mangaan-ammoniumtuttonzout zou gelden lijkt uitgesloten.

De waarde van de susceptibiliteit per cm^3 in het maximum blijkt bij de aluinen voor de massieve praeparaten binnen de meetnauwkeurigheid gelijk aan $1/\epsilon$. Wij vonden voor χ_{max} bij chroomaluin:

praeparaat 2. 0.237 ($H_e = 1.08 \text{ O}$),

praeparaat 3. 0.239 ($H_e = 1.08 \text{ O}$),

praeparaat 4. 0.241 ($H_e = 0.33 \text{ O}$),

terwijl $1/(4\pi/3) = 0.238$.

Bij ijzeraluin vonden wij:

ellipsoïde 0.464 ($H_e = 4.31 \text{ O}$),

terwijl $1/\epsilon = 1/2.18 = 0.459$.

De voor het ontmagnetiserende veld gecorrigeerde susceptibiliteit, χ_1 , berekent men volgens $\chi_1 = \chi/(1-\epsilon\chi)$, dus zelfs indien de fout in $\epsilon\chi_{max}$ 5% bedraagt, wordt $(\chi_1)_{max}$ nog minstens gelijk aan 20 χ_{max} . Voor chroomaluin is $C'/T_c = 1.7$, voor ijzeraluin 0.50. De maximale waarden van de susceptibiliteiten zijn dus veel groter dan de geëxtrapoleerde paramagnetische waarden. Deze sterke stijging van de susceptibiliteit, voordat het maximum wordt bereikt, wordt niet door de theorieën van het antiferromagnetisme voorspeld.

Aan de tuttonzouten zijn in de buurt van het maximum geen ballistische metingen verricht en massieve praeparaten waren niet beschikbaar. De formule van BREIT (blz. 76) toegepast op de maximale waarde van χ_p' geeft voor $(\chi_1')_{max}$ van mangaanammoniumtuttonzout 0.32, terwijl $C'/T_c = 0.17$; voor koperkaliumtuttonzout vinden we resp. 8.2 en 0.055. Koperkaliumtuttonzout vertoont echter reeds bij heliumtemperaturen een kleine positieve ϑ van ongeveer 0.05 °K (zie III, § 6), die door OPECHOWSKI⁶⁹ aan indirecte plaatsruilwisselwerking werd toegeschreven. Deze ϑ is dus ongeveer gelijk aan T_c , hij zou op een overwegend ferromagnetische wisselwerking kunnen wijzen.

De hysteresisverschijnselen

Bij de tuttonzouten zijn de gemeten remanenties, Σ_e , bijzonder klein (van

de orde van 10^{-5} van de verzadigingsmagnetisatie). Bij de aluinen zijn ze een factor 100 groter. Daar hier de gecorrigeerde susceptibiliteiten een zeer grote waarde bereiken, snijden de hysteresislussen na 'Scherung' de H -as vaak vrijwel loodrecht. Dientengevolge krijgen ze een gedaante, die ook bij gewone ferromagnetische materialen voorkomt. De remanentie in de lus is veel groter dan Σ_e . Deze laatste wordt voornamelijk bepaald door het coërcitieve veld, H_c , en door ϵ , zodat $\Sigma_e \approx \mu_0 H_c / \epsilon$. Dat H_c klein is behoeft niet te verwonderen. De inwendige spanningen en verontreinigingen zullen in dit soort kristallen in het algemeen klein zijn. Een belangrijk onderscheid met de ferromagnetische lussen is echter, dat bij de aluinen de lussen zich al sluiten, als een magnetisatie van enkele procenten van de verzadigingsmagnetisatie is bereikt.

SCHULTZ³⁷ vond (blz. 84), dat grotere remanenties (thermoremanenties) optraden, als de stof in een groot magnetisch veld werd afgekoeld. Afkoeling in een magnetisch veld is aan onze metingen inhaerent.

Het gedrag in uitwendige velden

In § 3 bleek, dat bij alle stoffen uit groep a de susceptibiliteit aanvankelijk toeneemt met het uitwendige veld. Dit wordt ook zowel door de theorieën van het antiferromagnetisme als door de theorie van SAUER en TEMPERLEY⁵⁰ voorspeld (§ 4). Onze metingen gaven steeds een met het veld afnemende susceptibiliteit te zien, zelfs werd het passeren van T_c juist gekenmerkt door een veel boller verloop van de magnetisatiekromme (tab. XV, blz. 58). Dat de temperatuurveranderingen, waarmee adiabatische veldveranderingen gepaard gaan, hierbij nog een belangrijke rol zouden spelen, is onwaarschijnlijk (§ 1). Wel vond GARRETT⁷⁰ voor een monokristal van het sterk anisotrope cobaltammoniumtuttonzout in de richting van de grootste susceptibiliteit een toenemende susceptibiliteit, terwijl hij voor een poeder een met toenemend veld afnemende susceptibiliteit vond.

Bovengenoemde theorieën voorspellen ook, dat de antiparallele ordening tot kleine waarden van H beperkt zal blijven. Inderdaad vonden wij, dat de hysteresisverschijnselen en het maximum in de susceptibiliteit in een uitwendig veld snel verdwijnen (fig. 11 en 12, blz. 44 en 46). De gevonden grenswaarden zijn globaal in overeenstemming met het voorspelde verband: $kT_c^0 \approx mH_g^0$ ^{50, 51, 57, 60}. Het behoeft trouwens geen verwondering te wekken, dat de hysteresisverschijnselen tot velden van de orde van de moleculaire velden beperkt blijven, evenmin dat zij des te eerder verdwijnen, naarmate de temperatuur dichterbij T_c ligt.

Slotbeschouwing

Vergelijkt men het anomale gedrag van de door ons bestudeerde zouten met het in § 3 beschreven gedrag van de magnetisch minder verdunde zouten, dan vindt men veel punten van overeenkomst. Bij een nadere analyse blijkt echter, dat het moeilijk is de door ons onderzochte zouten bij één van de twee groepen in te delen, die we bij de anhydrische zouten konden onderscheiden. Enerzijds is het maximum in de susceptibiliteit als functie van de temperatuur kenmerkend voor de typisch antiferromagnetische stoffen uit groep a, anderzijds vertonen vooral de aluinen een zeer sterke stijging van de susceptibiliteit in de buurt van T_c en verloopt de magnetisatiekromme zeer bol. Dit gedrag wijkt af van het gedrag van groep a en wordt ook niet door de theorieën voor het antiferromagnetisme voorspeld. Men treft het aan bij de stoffen van groep b.

Mangaanammoniumtuttonzout lijkt in gedrag nog het meest op een antiferromagnetische stof. In het algemeen moeten wij echter concluderen, dat bij vergelijking van het anomale gedrag van de aluinen en tuttonzouten met dat van de anhydrische zouten geen volledige overeenstemming in gedrag kan worden geconstateerd. Een dergelijke vergelijking maakt het ons dus, helaas, niet mogelijk met voldoende zekerheid een conclusie te trekken over de aard van de magnetische ordening, die in de eerstgenoemde zouten optreedt.

Enerzijds is dit ook niet te verwonderen. Het gedrag van de aluinen en tuttonzouten is gecompliceerd door de invloed van enkele wisselwerkingen, die bij de anhydrische zouten of niet aanwezig zijn of kunnen worden verwaarloosd. Overzien we deze complicaties nog eens, dan krijgen we het volgende beeld. Bij de aluinen en het mangaantuttonzout veroorzaakt de splitsing van het grondniveau ten gevolge van het elektrische veld van de omringende kristalwatermoleculen een complicatie. Bij de beide tuttonzouten treedt hyperfijnstructuur op. En vooral bij de aluinen is het geenszins uitgesloten, dat de magnetische dipoolwisselwerking een belangrijke rol speelt. Alle bovengenoemde wisselwerkingen zijn theoretisch bijzonder moeilijk te behandelen. Het is dan ook bij de huidige stand van de theorie niet mogelijk te beslissen, in hoeverre elk van de genoemde wisselwerkingen verantwoordelijk gesteld kan worden voor het afwijkende gedrag.

Anderzijds is het gewenst nog meer experimentele gegevens te verzamelen, die het gedrag van de aluinen en tuttonzouten kunnen verduidelijken. Hiervoor komen mijns inziens in de eerste plaats metingen aan monokristallen in verschillende kristalrichtingen in aanmerking. Waar-

schijnlijk zouden dergelijke metingen vooral bij de monokliene tuttonzouten het karakter van de wisselwerkingen zeer verduidelijken. Ook metingen van de statische susceptibiliteiten zouden van belang zijn.

LITERATUUR

1. HEBB, M.H., PURCELL, E.M., *J.chem.Phys.* **5** (1937) 338.
2. BREIT, G., *Commun.Suppl.* 46; *Proc.Kon.Akad.Amsterdam*, **25** (1922) 293.
3. MAXWELL, C., *Treatise on electricity and magnetism I*, Oxford (1873) 365.
4. RAYLEIGH, W.R., *Phil.Mag.* (5) **34** (1892) 481.
5. DE VRIES, D., *Med.Landbouwhogeschool, Wageningen*, **52** (1952) 1.
6. BÖTTCHER, C.J.F., *Rec.Trav.chim.* **64** (1945) 37.
7. DE KLERK, D., *Acad.Proefschrift, Leiden* (1948) 19.
8. BRUGGEMAN, D.A.G., *Ann.Physik* (5) **24** (1935) 636.
9. BLEANEY, B., *Proc.Roy.Soc., London, A* **204** (1950) 203.
10. BLEANEY, B., *Proc.Roy.Soc., London, A* **204** (1950) 216.
11. BLEANEY, B., BOWERS, R., *Proc.phys.Soc. A* **64** (1951) 1135.
12. VAN VLECK, J.H., *J.chem.Phys.* **5** (1937) 320.
13. KURTI, N., *J.Phys.Radium* **12** (1951) 281.
14. COOKE, A.H., *Proc.phys.Soc. A* **62** (1949) 269.
15. KURTI, N., *Proc.int.Conf.Low Temp. M.I.T.* (1949) 59.
16. MALAKER, S.F., *Phys.Rev.* **84** (1951) 133.
17. BLEANEY, B., INGRAM, D.J.E., *Proc.Roy.Soc., London, A* **205** (1951) 336.
18. BLEANEY, B., *Phil.Mag.* (7) **42** (1951) 441.
19. KRAMERS, H.C., BIJL, D., GORTER, C.J., *Commun. 280a; Physica* **16** (1950) 65.
BIJL, D., *Commun. 280b; Physica* **16** (1950) 269.
20. COLE, K.S., COLE, R.H., *J.chem.Phys.* **9** (1941) 341.
21. BROER, L.J.F., KEMPERMAN, J., *Physica* **13** (1947) 465.
22. BIJL, D., *Commun. 262b; Physica* **8** (1941) 461.
23. DE KLERK, D., *Commun. 270c; Physica* **12** (1946) 513.
24. DE VRIJER, F.W., *Commun. 287c; Physica* **18** (1952) 194.
25. BENZIE, R.J., COOKE, A.H., *Nature* **164** (1949) 837.
26. GARRETT, C.G.B., *Proc.Roy.Soc., London, A* **203** (1950) 392.
27. BENZIE, R.J., COOKE, A.H., *Proc.phys.Soc. A* **63** (1950) 1366.
28. HONDA, K., ISHIWARA, T., *Toh.Imp.Univ.Sc.Rep.* **4** (1915) 215.
29. THÉODORIDÈS, Ph., *J.Phys.Radium* (6) **3** (1922) 1.
30. JACKSON, L.C., *Commun. 163* (1923); *Phil.Trans.Roy.Soc. A* **224** (1923) 1.
31. WOLTJER, H.R., *Commun. 173b; Proc.Kon.Akad.Amsterdam*, **28** (1925) 536.
WOLTJER, H.R., KAMERLINGH ONNES, H., *Commun. 173c; Proc.Kon.Akad.Amsterdam*, **28** (1925) 544.
32. WOLTJER, H.R., WIERSMA, E.C., *Commun. 201a; Proc.Kon.Akad.Amsterdam*, **32** (1929) 735.
33. DE HAAS, W.J., GORTER, C.J., *Commun. 215a; Proc. Kon.Akad.Amsterdam*, **34** (1931) 317.
34. SCHUBNIKOW, L.W., SHALYT, S., *Phys.Z.Sow.Union* **11** (1937) 566.
35. TRAPEZNIKOWA, O., SCHUBNIKOW, L.W., *Phys.Z.Sow.Union* **7** (1935) 66, 255.
TRAPEZNIKOWA, O., SCHUBNIKOW, L.W., MILJUTIN, G., *Phys.Z.Sow.Union* **9** (1936) 237.
36. BECQUEREL, J., VAN DEN HANDEL, J., *Commun. 255b; J.Phys.Radium* (7) **10** (1939) 10.

37. DE HAAS, W. J., SCHULTZ, B. H., Commun. 256d; Physica 6 (1939) 481.
DE HAAS, W. J., SCHULTZ, B. H., KOOLHAAS, Miss J., Commun. 259a; Physica 7 (1940) 57.
38. BIZETTE, H., Ann. Physique (12) 1 (1946) 295.
39. LA BLANCHETAIS, Ch. H., J. Phys. Radium 12 (1951) 765.
40. SQUIRE, Ch. F., Phys. Rev. 56 (1939) 922.
41. STARR, C., BITTER, F., KAUFMANN, A. R., Phys. Rev. 58 (1940) 977.
42. FOËX, G., GRAFF, Mlle M., C. R. Acad. Sci., Paris, 209 (1939) 160.
43. RUHEMANN, B., Phys. Z. Sow. Union 7 (1935) 590.
44. ROOKSBY, H. P., TOMBS, N. C., Nature 152 (1943) 304; 165 (1950) 442; 167 (1951) 364
45. GREENWALD, Miss S., SMART, J. S., Nature 166 (1950) 523; 168 (1951) 379.
46. LORENTZ, H. A., The theory of electrons, Leipzig (1909) 138, 306.
47. ONSAGER, L., J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1486.
48. SAUER, J. A., Phys. Rev. 57 (1940) 142.
49. LUTTINGER, J. M., TISZA, L., Phys. Rev. 70 (1946) 954.
50. SAUER, J. A., TEMPERLEY, H. N. V., Proc. Roy. Soc., London, A 176 (1940) 203.
51. ZIMAN, J. M., Proc. phys. Soc. A 64 (1951) 1108.
52. KITTEL, C., Phys. Rev. 82 (1951) 965 (L).
53. LANDAU, L., Phys. Z. Sow. Union 4 (1933) 675.
54. NÉEL, L., Ann. Physique (10) 18 (1932) 5; (11) 5 (1936) 232; (12) 3 (1948) 137.
55. BITTER, F., Phys. Rev. 54 (1937) 79.
56. VAN VLECK, J. H., J. chem. Phys. 9 (1941) 85; J. Phys. Radium 12 (1951) 262.
57. GARRETT, C. G. B., J. chem. Phys. 19 (1951) 1154.
58. NAGAMIYA, T., Prog. theor. Phys. 6 (1951) 342.
59. YOSIDA, K., Prog. theor. Phys. 6 (1951) 691.
60. GORTER, C. J., HAANTJES, J., Commun. Suppl. 104b; Physica 18 (1952) 285.
61. STOUT, W., GRIFFEL, M., Phys. Rev. 76 (1949) 144.
62. VAN DEN HANDEL, J., GIJSMAN, H. M., POULIS, N. J., Commun. 290c.
63. POULIS, N. J., HARDEMAN, G. E. G., Commun. 287a; Physica 18 (1952) 201.
64. SHULL, C. G., SMART, J. S., Phys. Rev. 76 (1949) 1256.
SHULL, C. G., STRAUSSER, W. A., WOLLAN, E. O., Phys. Rev. 83 (1951) 333.
65. ANDERSON, P. W., Phys. Rev. 79 (1950) 350.
66. KRAMERS, H. A., Physica 1 (1934) 182.
67. ANDERSON, P. W., Phys. Rev. 79 (1950) 705.
68. SMART, J. S., Phys. Rev. 86 (1952) 968.
69. OPECHOWSKI, W., Physica 14 (1948) 237.
70. GARRETT, C. G. B., Proc. Roy. Soc., London, A 206 (1951) 242.

Aan het einde van dit proefschrift is het mij een behoefte mijn dank te betuigen aan al diegenen van het wetenschappelijk personeel van het Kamerlingh Onnes Laboratorium, van wie ik hulp mocht ontvangen bij het voorbereiden, het uitvoeren en het uitwerken van de metingen. In het bijzonder dank ik Dr D.de Klerk voor zijn leiding en hulp. Veel heb ik hiervan geprofiteerd. Vrijwel alle in dit proefschrift beschreven metingen zijn in samenwerking met hem uitgevoerd.

Ook het technisch personeel, dat mij raad en hulp heeft verstrekt bij het ontwerpen en bouwen van de toestellen en het uitvoeren van de metingen, moge ik op deze plaats hartelijk danken. Speciaal wil ik noemen de heer J.van Weesel, die bij elke meting tegenwoordig was, en de heer A.R.B.Gerritse, die al het glasblaaswerk verrichtte.

SUMMARY

This thesis deals with the anomalous magnetic behaviour shown by the alums and Tutton salts at very low temperatures. In chapter I the method of adiabatic demagnetization is considered, the determination of the thermodynamic temperature and the problems arising from the poor heat conductivity of the salts are discussed. In chapter II a description is given of the cryostat used (fig. 2) and of the ballistic and the a.c. measuring methods (fig. 3, 4 and 5) which are compared. Chapter III gives the results of the experiments. A survey of the salts investigated is given on page 28 and 29. In § 2-§ 6 the results of the measurements are described for each of the salts separately. Chromium potassium alum (§ 2) and iron ammonium alum (§ 3) have been investigated most extensively. Several details of their behaviour are mentioned. Five groups of measurements are distinguished:

- a. measurements of the susceptibilities χ (ball.), χ' and χ'' (a.c.).
- b. measurements of the remanences Σ_e .
- c. measurements of complete hysteresis loops described adiabatically in 24 steps.
- d. determinations of the thermodynamic temperature.
- e. measurements of remanences and susceptibilities in external fields H_{ext} .

In the figures and tables of chapter III the quantities measured are given as functions of the entropy, S , divided by the gas constant, R . H_e denotes the value of the d.c. measuring field; H_o and ν denote amplitude and frequency of the a.c. measuring field. Tables II, VIII and IX give some quantities related to the complete hysteresis loops: σ_{max} , the maximum magnetic moment; $\Sigma_e(6 \text{ st})$, the remanence in the loop; A , the area; H_c , the coercitive field; and v , $A/(4H_c\sigma_{max})$, which quantity gives an impression of the shape of the loop. The quantities H and Σ denote the field and the remanence for the sheared loops. Their values are rather uncertain.

It is found that the remanence measured by switching on and off the field in one step, $\Sigma_e(1 \text{ st})$, differs from $\Sigma_e(6 \text{ st})$. Moreover the measurements of χ and $\Sigma_e(1 \text{ st})$ gave somewhat different values using galvanometers of different free periods ($T_o = 0.2, 1.3$ and 7 sec). This means that the salts exhibit magnetic relaxation effects with such long relaxation times that they influence the ballistic deflections. On the other hand re-

laxation times can be derived from the measurements of χ' and χ'' . These times prove to be much smaller, viz. of the order of 10^{-3} sec at most. Probably a continuous distribution of relaxation times exists (see also page 81).

Although the (S, T) -relation could be established in some cases by several different methods (page 30) between which no systematical differences were found in most cases the spread in the determined thermodynamic temperatures was rather large (of the order of 20%). In particular the Curie temperature, T_c , – defined as the temperature below which remanence sets in – could not be determined with a high accuracy. The measurements on two specimens of iron alum of different shape did not show a dependence of T_c on the shape.

In chapter IV, § 1 the general behaviour of the alums and Tutton salts measured is reviewed as follows:

1. With decreasing temperature the susceptibilities χ and χ' first increase sharply but then reach a maximum. In the neighbourhood of this maximum χ'' begins to increase rapidly while χ , χ' and χ'' become dependent upon the amplitude and the frequency of the measuring field. Only in the case of manganese Tutton salt the ratio χ''/χ' reached a considerable value, viz. about $\frac{1}{2}$.
2. Hysteresis effects occur below T_c . Table XVIII gives the values of T_c and $(S/R)_c$. In those cases in which an accurate determination was possible the maxima of χ and χ' lie at a temperature somewhat below T_c , but the rapid increase in χ and χ' as well as the sharp increase in χ'' start at a temperature somewhat above T_c . The values of the remanences are always very small, the remanences of the Tutton salts were found to be even a hundred times smaller than the remanences of the alums. The hysteresis loops are closed long before the magnetization has reached its maximum value.
3. The specific heat increases sharply in the neighbourhood of T_c .

Diluted (1:23) chrome alum showed no maximum of χ' down to a temperature of 0.0014 °K although χ'' increased gradually below $S = R \ln 2$.

The phenomena 1, 2 and 3 must be attributed to an ordering of the spins of the paramagnetic ions by mutual interactions.

In § 1 the difference between isothermal and adiabatic measurements is also discussed, and the advantages of using massive samples instead of loosely packed powders are enumerated. It is shown that none of the existing formulae relating the susceptibility of a powder with that of the

massive sample are reliable for the case of large values of the susceptibility.

In § 2 the salts are discussed separately, and the results of the measurements are compared with those of other investigators. Although agreement exists between the susceptibility measurements, the (S, T) -relations determined by the Oxford school differ notably from the Leiden results.

The behaviour of the alums and Tutton salts resembles that of the anhydrous salts and oxydes of the iron group at higher temperatures. A survey of the properties of those compounds is given in § 3. It appears that the anhydrous salts can be divided into two groups both showing a critical temperature below which an anomalous magnetic behaviour occurs. The susceptibility of group a shows a maximum at that critical temperature and then decreases with decreasing temperature while $d\chi/dH$ becomes positive. The susceptibility of group b begins to rise abnormally at a critical temperature. No maximum is found; $d\chi/dH$ becomes negative. For both group a and group b small remanences are found. In § 4 a summary is given of the theories dealing with ordering of magnetic spins caused by magnetic dipole interaction and by exchange interaction. It appears that the salts of § 3, group a, satisfy an ordering pattern in which each spin is surrounded preferably by opposite pointing neighbours (Néel). They are called antiferromagnetics. The behaviour of the salts of group b makes the impression to present analogies to that of ferromagnetics.

In § 5 the behaviour of the alums and Tutton salts below their Curie temperature is reconsidered in detail in order to compare it with that of the anhydrous compounds mentioned in § 3. Though in certain aspects the salts investigated are similar to antiferromagnetics, it appears that they present a rather striking analogy to the compounds of group b in so far as $d\chi/dH$ is always found to be negative and as the susceptibility varies quite sharply in a temperature region somewhat above the point where it reaches its maximum.

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is arranged in several paragraphs, but the characters are too light and blurry to transcribe accurately.

STELLINGEN

I

Het is gebruikelijk de temperaturen, die men door adiabatische demagnetisatie van een paramagnetisch zout bereikt, aan te geven met behulp van de magnetische temperatuur, T^* . Ligt T^* in de buurt van de curie-temperatuur of lager dan is het gewenst tevens de gevolgde meetmethode en de grootte van het meetveld te vermelden.

II

KURTI vermeldt, dat beneden het curiepunt voor een bol en voor een ellipsoïde 1 : 3 van ijzeraluin een verschillend magnetisch moment werd gevonden, nadat voor het ontmagnetiserende veld was gecorrigeerd. Zijn conclusie, dat hierdoor wordt bewezen, dat niet op de gebruikelijke wijze voor het ontmagnetiserende veld mag worden gecorrigeerd, is voorbarig.

KURTI, N., J. Phys. Radium **12** (1951) 281.

III

Teneinde na te gaan of het achterover hellen van de hysteresislussen (σ tegen H) bij de aluinen een reëel verschijnsel is, zijn metingen aan zeer langgerekte ellipsoïden gewenst.

Dit proefschrift blz. 53.

IV

Indien voor het opnemen van hysteresislussen volgens de gebruikelijke inductiemethode niet de uiterste nauwkeurigheid wordt vereist, biedt een galvanometer in kruipende instelling voordeel boven een galvanometer in aperiodieke toestand.

V

Teneinde de oorzaak van de verschillen tussen de in Oxford en de in Leiden verkregen resultaten bij de bepalingen van de thermodynamische temperatuur van door adiabatische demagnetisatie afgekoelde zouten op te sporen, zou het gewenst zijn:

- a. elkaars praeparaten te onderzoeken,
- b. elkaars meetmethoden te gebruiken.

VI

Indien iemand de uitslagen van een snelle ballistisch gebruikte galvanometer in tiende schaaldelen wenst af te lezen, is het van belang, dat hij eerst een groot aantal willekeurige uitslagen waarneemt en nagaat of de afgelezen decimalen aselekt verdeeld zijn.

VII

De conclusie van BLEANEY en HULL, dat voor de susceptibiliteit van een poeder van een paramagnetisch zout de formule van BREIT mag worden gebruikt, geldt slechts voor heliumtemperaturen. Een antwoord op de vraag, door welke van de bestaande formules deze susceptibiliteit het beste wordt voorgesteld, kan slechts naar aanleiding van metingen bij lagere temperaturen worden gegeven.

BLEANEY, B., HULL, R. A., Proc. Roy. Soc., London, A **178** (1941) 86.
Dit proefschrift blz. 76.

VIII

De susceptibiliteit van een paramagnetische stof bij kamertemperatuur kan men op de volgende eenvoudige wijze bepalen. Meet de slingertijd, als de stof – opgehangen aan twee dunne draden – slingert om het centrum van een magnetisch veld in een vlak, waarin het veld parabolisch verloopt.

IX

Het verdient aanbeveling, in afwijking van de o.a. door PAULING gegeven formulering, de constante van MADELUNG, A , voor een rooster opgebouwd uit twee soorten ionen aldus te definiëren, dat de coulombbijdrage tot de roosterenergie per grammolecuul wordt gegeven door $-\mathcal{N} \frac{A\bar{p}^2 e^2}{R}$, waarin \bar{p} voor elk soort ionen voorstelt het product van de waardigheid en het aantal ionen per molecuul.

PAULING, L., The nature of the chemical bond, Oxford (1940) 338.

X

Voor thermodynamische temperatuurbepalingen aan een praeparaat met georiënteerde radioactieve atoomkernen zou met voordeel de anisotropie in de radioactieve straling gebruikt kunnen worden als thermometrische parameter.

XI

Het is van belang te onderzoeken of door adiabatische demagnetisatie van magnetisch verdund $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oriëntatie van de cobaltkernen kan worden bereikt.

XII

Teneinde een zo groot mogelijk effect te bereiken bij de metingen over kernoriëntatie in verdund cobalt-koper-tuttonzout, dat door adiabatische demagnetisatie wordt afgekoeld, moet voor iedere concentratieverhouding cobalt-koper afzonderlijk worden nagegaan, welke de meest gunstige richting van magnetisatie is.

XIII

Het is in veel leerboeken gebruikelijk bij de optica een onderscheid te maken tussen interferentieverschijnselen en buigingsverschijnselen. Hierbij wordt de proef van YOUNG als analogon van de interferentieproeven van FRESNEL beschouwd en bij de interferentieverschijnselen ingedeeld. Veel eer moet de proef van YOUNG onder de buigingsverschijnselen worden gerangschikt.

XIV

Bij de discussie van de metingen van de magnetische eigenschappen van zeer dunne laagjes ijzer als functie van hun dikte, zoals door DRIGO en PIZZO verricht zijn, mag de invloed van de structuur van deze laagjes niet uit het oog worden verloren. In nog sterkere mate geldt dit voor de door REINCKE verrichte metingen.

DRIGO, A., PIZZO, M., *Nuovo Cimento* 6 (1949) 327.

REINCKE, W., *Zusammenfassung Vortrag Deutscher Physikertag* 1952.

XV

Het blijkt mogelijk de e -macht op eenvoudige, wiskundig geheel verantwoorde, wijze in te voeren door uit te gaan van de vergelijking $I'(x) = -k I(x)$. Het zou aanbeveling verdienen bij het onderwijs aan studenten in de wis- en natuurkunde de e -macht op deze wijze in te leiden.

XVI

Tegen de door DAVIS en GREENSTEIN afgeleide verdelingsfunctie voor de oriëntatie van elliptische paramagnetische deeltjes in een interstellair magnetisch veld kunnen, wat zijn afhankelijkheid van de temperatuur betreft, ernstige bezwaren worden aangevoerd.

DAVIS, L., GREENSTEIN, J. L., *Astrophys. J.* **114** (1951) 206.

XVII

De waarde van een natuurkundig practicum voor praecandidaten zal toenemen, naarmate meer op de qualiteit van de geleverde prestaties dan op het aantal verrichte proeven zal worden gelet.

