

J. VOOGD

Leidsche Onderzoekingen
over den
Suprageleidenden Toestand
van Metalen

1927—1930



H. J. PARIS — AMSTERDAM

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

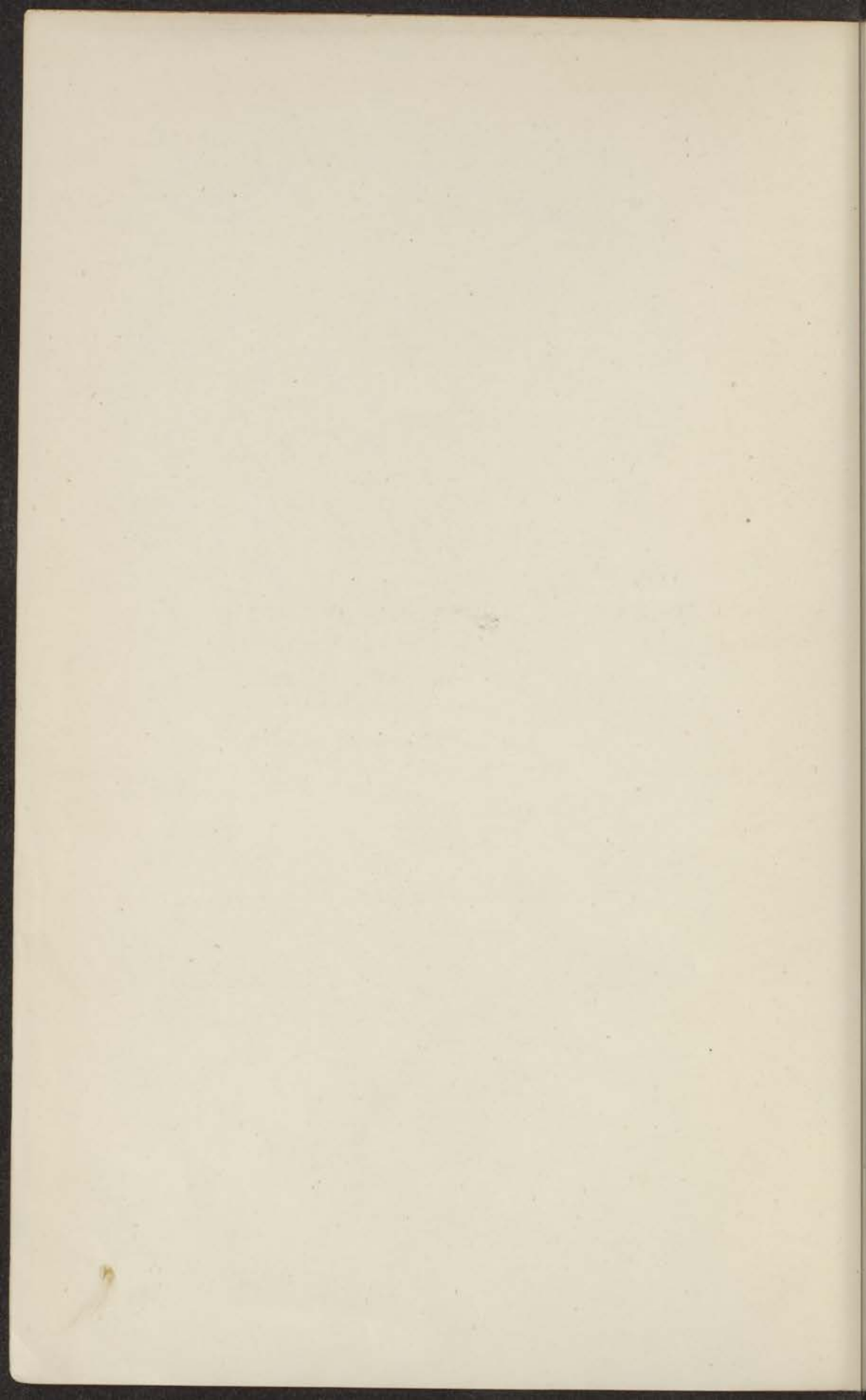
Universiteit Leiden



1 393 925 6



kast dissertaties



LEIDSCHÉ ONDERZOEKINGEN OVER DEN
SUPRAGELEIDENDEN TOESTAND VAN METALEN

1927—1930

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

LEIDSCH E ONDERZOEKINGEN
OVER DEN SUPRAGELEIDENDEN
TOESTAND VAN METALEN

1927—1930

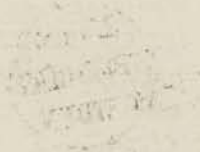
ACADEMISCH PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING
VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN
NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT
TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNI-
FICUS, Dr J. PH. VOGEL, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,
VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 15 MEI
1931, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR, DOOR

JACOB VOOGD
GEBOREN TE ROTTERDAM



H. J. PARIS
AMSTERDAM MCMXXXI





AAN MIJN OUDERS
AAN MIJN VROUW

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

STELLINGEN

I

Ten onrechte meent KAPITZA, dat bij het optreden van de supra-geleiding alleen de additieve weerstand verdwijnt.

De directe experimenten hebben integendeel aangetoond, dat ook van ideale kristallen van volkomen zuivere suprageleiders de weerstand bij het sprongpunt discontinu verdwijnt.

II

De door Z. A. EPSTEIN gegeven interpretatie van den supra-geleidenden toestand is onaannemelijk.

Zs. f. Phys. 62, 401, 1930; 63, 640, 1930.

III

Het is gewenscht, den invloed van uitrekking op het sprongpunt van tantalium na te gaan.

IV

Dat bij temperatuurverlaging de magnetische drempelwaarde van suprageleidende legeringen sneller toeneemt dan van zuivere suprageleidende metalen, kan niet in de eerste plaats aan roosterdeformaties worden toegeschreven.

V

Door W. MEISSNER is gevonden, dat tusschen twee metalen in suprageleidenden toestand geen thermokrachten optreden. Hieruit volgt, dat dan ook het PELTIER-effect en het THOMSON-effect is verdwenen.

II

Het is gewenscht, deze conclusie door directe proeven te verifiëren, zoowel voor de kennis van den suprageleidenden toestand als voor den samenhang ervan met het warmtetheorema van NERNST.

W. MEISSNER, *Z. Kälteindustrie* **34**, 197, 1927.

VI

Wanneer de regel van LIPPMANN geldt voor een cirkelvormigen geleider, die uit een aaneenschakeling van verschillende metalen in suprageleidenden toestand bestaat, mag men concludeeren, dat aan de laschplaatsen geen PELTIER-effect optreedt.

VII

Er zijn redenen om te verwachten, dat de compressibiliteit van edelgassen in den vloeibaren en den vasten toestand zeer groot is.

VIII

Bij het etsen van tin treden de vlakken $(1, 1, 0)$, $(1, 1, 1)$ en $(3, \bar{3}, 1)$ (geïndiceerd volgens MILLER) het sterkst op. Dit wijst erop, dat de door MARK en POLANYI aangegeven elementaire cel van het tinrooster de voorkeur verdient boven die van VAN ARKEL.

H. MARK en M. POLANYI, *Zs. f. Phys.* **18**, 75, 1923.
A. E. VAN ARKEL, *Proc. Amsterdam* Vol. XXVII, 97, 1923.

IX

Voor zeer nauwkeurige bepalingen van magnetonengetallen is het temperatuurgebied boven kamertemperatuur niet geschikt.

X

Door JETTE, PHRAGMÉN en WESTGREN is aangenomen, dat in de γ' -phase van het systeem Cu-Al complexe substitutie voorkomt van 3 koperatomen door 2 aluminiumatomen. De argumenten, die zij voor deze onderstelling aanvoeren, zijn onvoldoende.

Journal of the Institute of Metals, Vol. XXXI, 193, 1924.

III

XI

Bij de analyse van zeldzame aarden zal met voordeel van de lichtabsorptie bij lage temperaturen gebruik kunnen worden gemaakt.

XII

Het minimum in de weerstandslijn van onzuiver zirconium verschuift naar lagere temperaturen bij verhooging van de zuiverheid. Volkomen zuiver zirconium heeft een normale weerstandslijn.

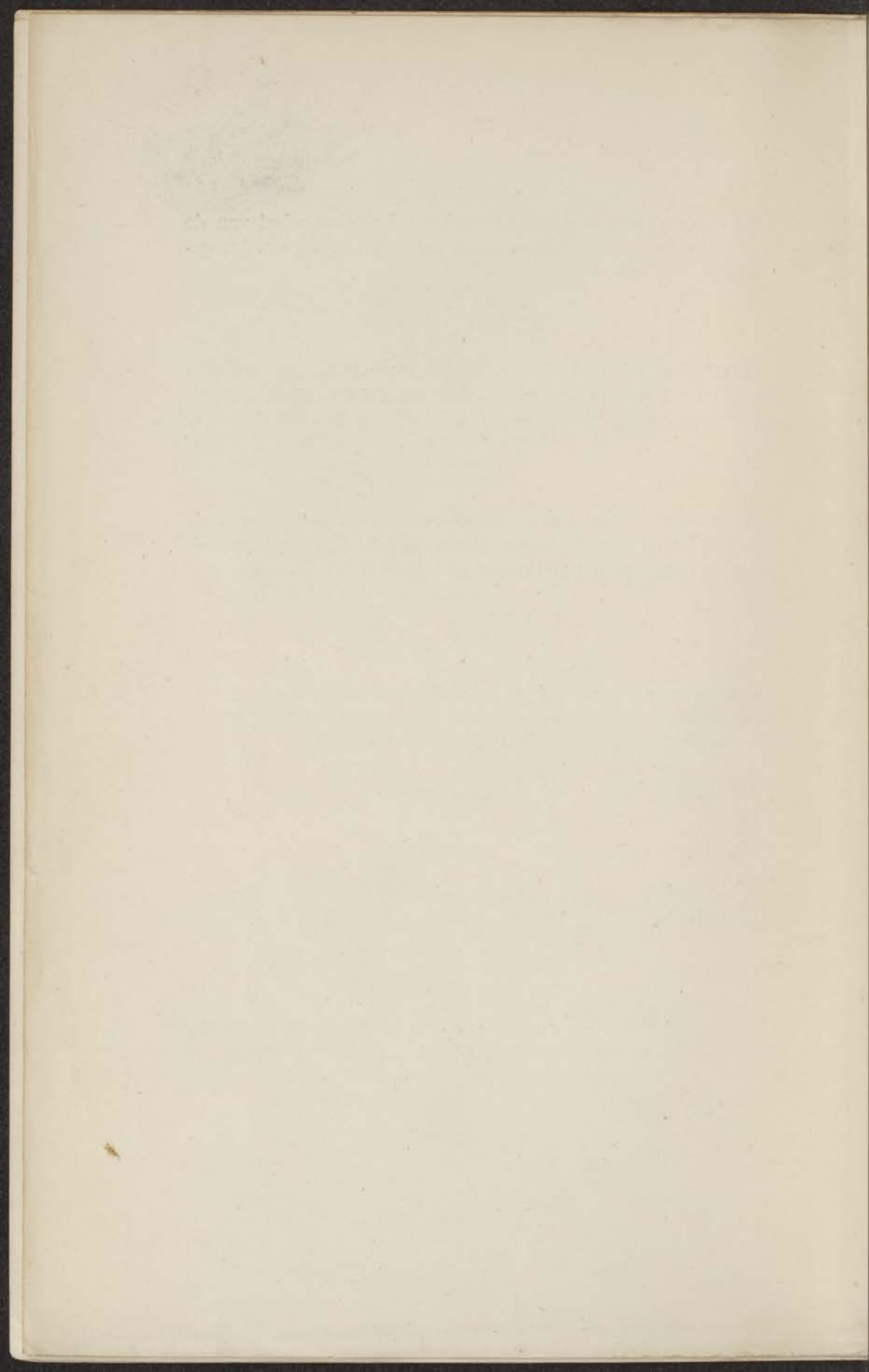
XIII

Ten onrechte meent BACKHAUS, dat een gedempte trilling reeds na eindigen tijd volledig uitsterft, wanneer de wrijving toeneemt bij afnemende snelheid, doch eindig blijft.

Handbuch der Physik VIII, pg. 35.

XIV

Het is gewenscht, dat bij het middelbaar en gymasiaal natuurkundeonderwijs de interpretatie van den kristalbouw wordt behandeld bij de invoering van de moleculaire theorie.



Bij het voltooiën van mijn proefschrift betuig ik mijn dank aan U, Hoogleraren en Lectoren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, voor Uw aandeel in mijn wetenschappelijke opleiding.

Hooggeleerde DE HAAS, hooggeschatte promotor, ik ben U zeer veel dank verschuldigd voor alles, wat Gij voor mij hebt gedaan. Als een zeer groot voorrecht beschouw ik het, onder Uw leiding aan het onderzoek van de suprageleiding te hebben kunnen werken. Op de welwillendste wijze hebt Gij steeds Uw tijd voor mij beschikbaar gesteld, om resultaten te bespreken en om nieuwe plannen te beramen. Bij deze besprekingen leerde ik Uw optimisme en Uw critiek, die voor mij van zoo groote waarde zijn geweest, waardeeren. De belangstelling, die ik buiten het laboratorium van U ondervond, stel ik op den hoogsten prijs.

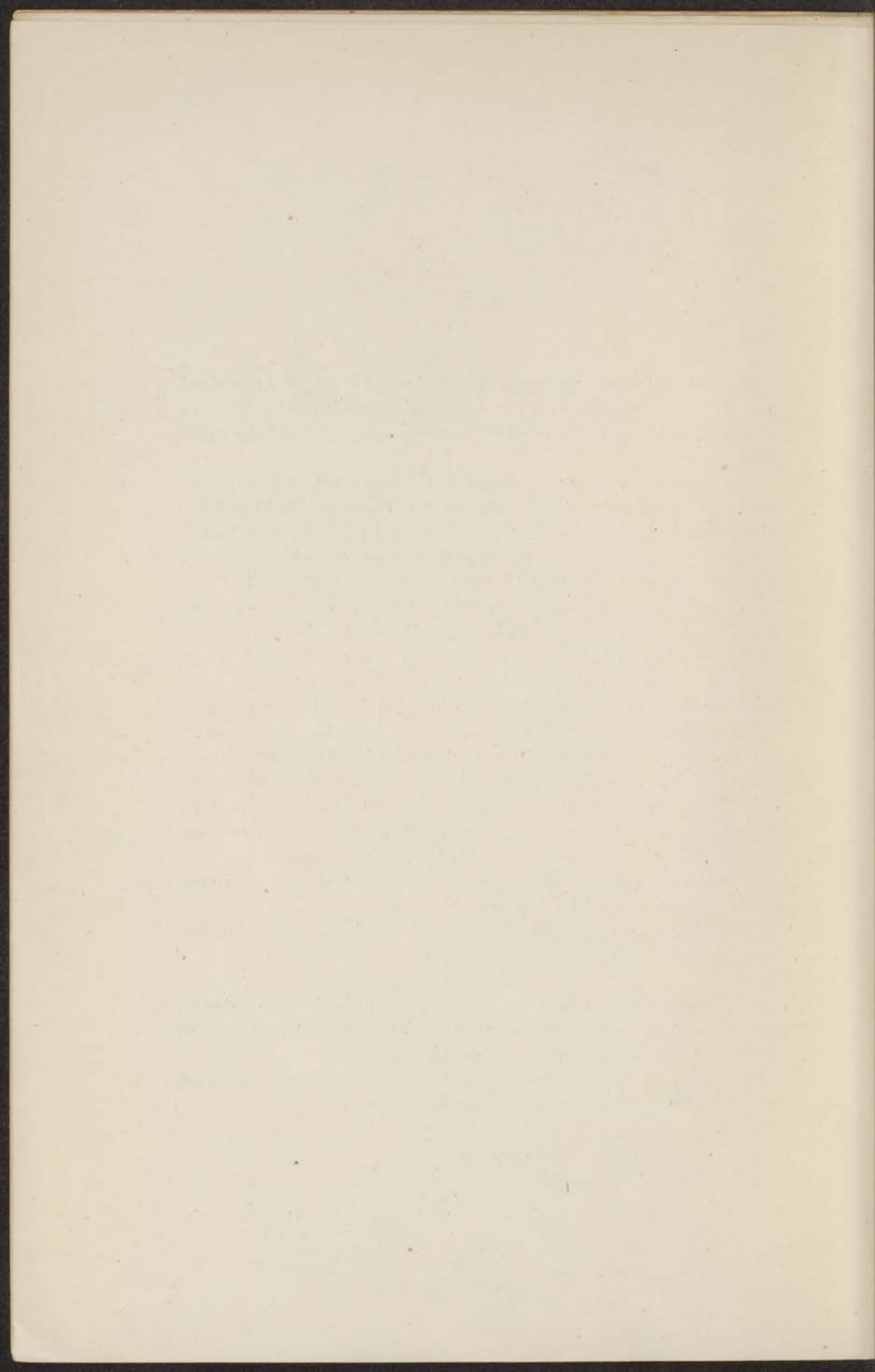
Hooggeleerde EHRENFEST, ik beschouw het als een voorrecht, dat ik Uw colleges en vooral Uw colloquium heb kunnen bijwonen, waar Gij ons in aanraking brengt met de zoo snelle ontwikkeling van onze wetenschap. De wijze, waarop Gij hierbij steeds de physische interpretatie in haar eenvoudigsten vorm op den voorgrond plaatst, heeft op mij een diepen indruk gemaakt.

Hooggeleerde KEESOM, ik dank U, voor wat ik in Uw laboratorium en op Uw colleges leerde.

Aan de samenwerking met Professor VAN AUBEL, te Gent, bewaar ik zeer aangename herinneringen.

Bij mijn metingen heb ik steeds op de hulp kunnen rekenen van de wetenschappelijke en van de technische medewerkers van het Leidsche natuurkundige laboratorium.

Ik hoop, dat mijn helpers evenals ik aan onze samenwerking een aangename herinnering zullen bewaren.



INHOUD

Inleiding.	1
--------------------	---

HOOFDSTUK I

HET OPTREDEN VAN DE SUPRAGELEIDING BIJ ZUIVERE METALEN	7
A - Gallium	7
B - Onderzoek van andere metalen	14
C - Invloed van het kristalrooster op de suprageleiding. Grauw tin	6
D - Eenkristaldraden van wit tin	18

HOOFDSTUK II

HET OPTREDEN VAN DE SUPRAGELEIDING BIJ LEGEERINGEN	33
A - Het onderzoek van legeringen met eenvoudige atoomverhouding	39
B - Het onderzoek van vaste oplossingen van een niet-suprageleidend in een suprageleidend metaal	47
C - Het onderzoek van het systeem goud-bismuth.	57

HOOFDSTUK III

DE MAGNETISCHE VERSTORING VAN DE SUPRAGELEIDING BIJ ZUIVERE METALEN	69
A - Het optreden van hysteresis in de magnetische overgangsfiguur van indium, lood en thallium bij de longitudinale magnetische verstoring	70
B - Het onderzoek van de magnetische overgangsfiguur van eenkristaldraden van wit tin.	75

HOOFDSTUK IV

DE MAGNETISCHE VERSTORING VAN DE SUPRAGELEIDING BIJ LEGEERINGEN	85
---	----

A - Onderzoek van legeringen van een suprageleidend en een niet-suprageleidend metaal	86
B - Onderzoek van legeringen van twee suprageleidende metalen	100
C - Onderzoek van het eutecticum van het systeem goud-bismuth	102
D - Onderzoek van legeringen met meer dan twee componenten	103

HOOFDSTUK V

ALGEMEEN OVERZICHT.	105
LITERATUURLIJST	112
SUMMARY	116

INLEIDING

§ 1 — In het jaar 1911 werd door KAMERLINGH ONNES de verrassende ontdekking gedaan, dat de weerstand van een kwikdraad, die boven 4.23° K. op normale wijze van de temperatuur afhing, tusschen 4.23° K. en 4.21° K. onmeetbaar klein werd: het kwik werd suprageleidend.

Tusschen de ontdekking van de suprageleiding en thans liggen twintig jaren, waarin tal van onderzoekingen over dit verschijnsel zijn gedaan, aanvankelijk alleen in het Cryogeen Laboratorium te Leiden onder leiding van H. KAMERLINGH ONNES en na diens aftreden onder leiding van Prof. W. J. DE HAAS, doch sedert 1926 ook in het koude-laboratorium te Toronto onder leiding van J. C. MAC LENNAN en in het koude-laboratorium van de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Berlijn onder leiding van W. MEISSNER.

Deze twintig jaren zijn voor de natuurkunde een tijdvak van geweldigen vooruitgang geweest. Wij denken hierbij aan de ontwikkeling van de quantentheorie voor de interpretatie van de elementaire processen tusschen atomen, electronen en photonen, aan de ontwikkeling van de kristalanalyse met röntgenstralen voor de bestudeering van den vasten toestand en tenslotte aan de ontwikkeling van de quantenmechanica.

De voorstellingen over de electriciteitsgeleiding in metalen hebben zich bij de ontwikkeling van de natuurkunde in het algemeen aangesloten. Omstreeks 1911 werkte men veelal nog met de voorstelling van vrije electronen, die met behulp van de klassieke statistische methoden werden behandeld. (LORENTZ, DEBIJE, BOHR)¹. Meer en meer bleek echter, dat op deze wijze zelfs zeer principieele moeilijkheden niet konden worden opgelost. Hierdoor en door de toeneming van de kennis van den atoombouw is de reeds vroeger ontstane voorstelling van den overgang der geleidings-electronen van atoom op atoom meer naar voren gekomen. (v. EVERDINGEN, DE HAAS, J. J. THOMSON, HÖJENDAHL, FRENKEL)².

¹ H. A. LORENTZ, Verslagen Kon. Ac. Amsterdam, XIII, 493, 565, 710, 1904—1905. P. DEBIJE, Ann. d. Phys. 33, 441, 1910. N. BOHR, Diss. Kopenhagen, 1911.

² E. v. EVERDINGEN, Leiden Comm. No. 72. W. J. DE HAAS, Verslagen Kon. Ac. Amsterdam, XXII, 1110, 1914. J. J. THOMSON, Phil. Mag. 30, 192, 1915.

Tot een bevredigende electronentheorie der metalen kon men op deze wijze ook niet komen en zoo trad na de laatste poging in deze richting van FRENKEL (1924) een periode van stilstand in, die eerst eindigde toen door de ontwikkeling van de quantenmechanica nieuwe gezichtspunten konden worden geopend.

Aansluitend bij beschouwingen van W. PAULI over het paramagnetisme van de alkali-metalen heeft A. SOMMERFELD een electronentheorie der metalen ontwikkeld met behulp van de voorstelling van vrije electronen waarvoor de FERMI-DIRAC-statistiek geldt¹. De voorstellingen zooals die streng doordacht vooral in de oude electronentheorie der metalen van LORENTZ voorkwamen, moesten hierbij dikwijls principieel worden gewijzigd en in de uitvoerige uitwerking hiervan ligt vooral de verdienste van SOMMERFELD's theorie. Dat de beruchte moeilijkheid van de soortelijke warmte, waaraan de geleidingselectronen geen bijdrage leveren, met één slag werd overwonnen was een treffend resultaat. Voor de interpretatie van geleidingsverschijnselen, waarvoor de wisselwerking tusschen de geleidingselectronen en het kristalrooster van zooveel belang is, had de theorie van SOMMERFELD minder succes. Het doel van latere weerstandstheorieën was dan ook, deze wisselwerking nauwkeuriger quantenmechanisch te onderzoeken en aan een berekening van den electricchen weerstand ten grondslag te leggen (HOUSTON, FRENKEL, NORDHEIM, BLOCH, PEIERLS)². Geen van deze theorieën is er echter in geslaagd om een interpretatie van de suprageleiding te geven. Hierdoor kon het experimenteel onderzoek van de suprageleiding niet in zoo intense wisselwerking met de theorie staan als thans bij bijna alle gebieden van physisch onderzoek het geval is.

De onderzoekingen, die wij in dit proefschrift beschrijven, hadden

K. HÖJENDAHL, *Phil. Mag.* **48**, 349, 1924. J. FRENKEL, *Zs. f. Phys.* **29**, 141, 1924.

¹ A. SOMMERFELD, *Zs. f. Phys.* **47**, 1, 1928.

² W. V. HOUSTON, *Zs. f. Phys.* **48**, 449, 1928; *Phys. Rev.* **34**, 279, 1928. J. FRENKEL, *Zs. f. Phys.* **47**, 819, 1928; **49**, 31, 1928. J. FRENKEL en N. MIROLUBOW, *Zs. f. Phys.* **49**, 885, 1928. L. NORDHEIM, *Naturw.* **16**, 1042, 1928. F. BLOCH, *Zs. f. Phys.* **52**, 555, 1928; **59**, 208, 1930. R. PEIERLS, *Ann. d. Phys.* **4**, 121, 1930; **5**, 244, 1930. Zie ook: Leipziger Vorträge 1930, waarin Bloch ook wijst op de betekenis van de wisselwerking tusschen de geleidings-electronen onderling.

dan ook ten doel om nieuwe verschijnselen aan het licht te brengen en reeds bekende verschijnselen tot hun eenvoudigste vormen terug te brengen teneinde op deze wijze de probleemstelling te kunnen verdiepen en verscherpen.

§ 2 – Het is niet onze bedoeling hier een volledig overzicht te geven van de oudere onderzoekingen. Daarvoor verwijzen wij naar de proefschriften van W. TUYN en van G. J. SIZOO, waarin bijna al deze onderzoekingen zijn verwerkt.

Wij willen er echter den nadruk op leggen, dat alle onderzoekingen zich hebben gegroepeerd om enkele fundamenteele vragen, die wij hier zeer kort zullen resumeeren.

1° Onderzoekingen over de vraag of bij het optreden van de suprageleiding ook andere eigenschappen van het metaal veranderen.

Hiertoe behooren de onderzoekingen, die te Leiden zijn gedaan over het warmtegeleidingsvermogen, over het kristalrooster, over elastische eigenschappen en over de soortelijke warmte, en die te Toronto zijn gedaan over de doorlaatbaarheid voor electronenstralen en over het photo-electrisch effect.

2° Onderzoekingen van den suprageleiden den toestand zelf.

Hiertoe behooren de onderzoekingen, die te Leiden zijn gedaan over den microresidueelen weerstand, over het Hall-effect bij suprageleiders en over den regel van LIPPMANN (persisteerende stroom en stroomverdeling).

3° Worden alle electronengeleiders bij voldoende afkoeling suprageleidend of is dit slechts bij een speciale groep het geval?

Hiertoe behooren de onderzoekingen van zuivere metalen, die zoowel te Leiden als te Berlijn en te Toronto zijn gedaan, en die na de ontdekking van de suprageleiding bij legeringen van de niet-suprageleiders goud en bismuth ook zijn uitgebreid tot legeringen en verbindingen van andere niet-suprageleidende elementen.

Verder behooren hierbij de beschouwingen van verschillende onderzoekers over de groepeerings van de suprageleiders in het periodiek systeem en over eventueele overeenkomstige eigenschappen van de kristalroosters der suprageleiders.

4° Onderzoekingen over mogelijke beïnvloeding van de suprageleiding.

Hiertoe behooren de Leidsche onderzoekingen over de verstoring van de suprageleiding door magneetvelden en door stroombelasting, over den invloed van uitrekking en van alzijdigen druk op de suprageleiding en over de beteekenis van het kristalrooster voor de suprageleiding. Verder behooren hiertoe de onderzoekingen die te Leiden, te Toronto en te Berlijn zijn gedaan over den invloed van het legeeren met andere metalen op de suprageleiding.

5° Onderzoekingen over den overgang van den toestand van normalen weerstand naar den suprageleidenden toestand.

Hiertoe behooren de Leidsche onderzoekingen van de thermische overgangslijn en van de magnetische overgangsfiguur.

Volgens deze indeeling hebben wij het literatuuroverzicht samengesteld, dat wij aan het eind van dit proefschrift hebben opgenomen.

In hoofdstuk V komen wij op deze kwesties terug.

De onderzoekingen die wij in dit proefschrift beschrijven en die sedert Januari 1927 in het Cryogeen Laboratorium te Leiden zijn verricht, hebben wij naar den aard van het onderzochte materiaal in vier hoofdstukken ingedeeld.

In het eerste hoofdstuk beschrijven wij proeven over het optreden van de suprageleiding bij zuivere metalen.

In het tweede hoofdstuk beschrijven wij proeven, die in samenwerking met Prof. EDM. VAN AUBEL werden gedaan over het optreden van de suprageleiding bij legeringen.

In het derde hoofdstuk worden de proeven over de magnetische verstoring van de suprageleiding bij zuivere metalen beschreven.

In het vierde hoofdstuk beschrijven wij de proeven over de magnetische verstoring van de suprageleiding bij legeringen.

Het vijfde Hoofdstuk is tenslotte aan een meer algemeene bespreking gewijd, waarin ook de resultaten ter sprake komen van de onderzoekingen, die te Berlijn en te Toronto zijn verricht.

§ 3 - Ter vermijding van onnoodige storing van het overzicht laten wij enkele opmerkingen over de meestal toegepaste meetmethoden en hulpmiddelen voorafgaan.

De weerstandsmetingen werden steeds gedaan met een thermokrachtlooze compensatiebank volgens DIESSELHORST, uitgevoerd door O. WOLFF. Uitvoerig is dit voortreffelijke instrument beschreven door den ontwerper¹.

Voor weerstandsmetingen wordt de onbekende weerstand met een standaardweerstand in serie geschakeld en door den „meetstroom” doorlopen. Met de compensatiebank bepaalt men nu de verhouding van de potentiaalverschillen tusschen de uiteinden van elk der weerstanden. Dit is dan tevens de verhouding der weerstanden en daar de eene weerstand bekend is, kan hieruit de onbekende weerstand worden gevonden. In den overgang van normalen weerstand naar suprageleiding, waar de wet van Ohm niet geldt, bepaalt men op deze wijze den „stroomgevoeligen” weerstand, die als quotiënt van potentiaalverschil en stroomsterkte is gedefinieerd. Als galvanometer gebruikten wij bij het compenseeren een ZERNIKE-galvanometer (type Zc) waarin de voordeelen van hooge voltgevoeligheid en kleinen slingertijd zijn vereenigd.

De temperaturen waarbij wij onze onderzoekingen moesten doen, werden verkregen met baden van vloeibaar helium. Voor de beschrijving van de hulpmiddelen van het Cryogeen Laboratorium voor onderzoekingen bij deze temperaturen verwijzen wij naar Leiden Comm. 158, 159 en Suppl. 45.

De temperatuur van het vloeibare helium wordt bepaald uit de dampdruk, die tijdens de metingen bij één temperatuur zorgvuldig constant wordt gehouden en gemeten. Hiervoor is echter noodig, dat de dampdruklijn van het vloeibare helium nauwkeurig bekend is, en dit is pas het geval na uitvoerige onderzoekingen van recenten datum van W. H. KEESOM, S. WEBER, G. NØRGAARD en G. SCHMIDT². Voor dien tijd moest men zich met voorloopige dampdrukformules behelpen, waarbij wij ons bij het algemeene gebruik in het Leidsche laboratorium aansloten.

Voor dampdrukken tusschen 760 mm. en 5 mm. kwikdruk gebruikten wij de formule van Comm. 147 b.

Beneden 3 mm. kwikdruk gebruikten wij de formule van VERSCHAFFELT, die in Comm. 181 in een voetnoot wordt opgegeven.

¹ Zs. f. Instr. K. 26, 297, 1906.

² Leiden Comm. 202a en 202b.

Daar deze dampdrukformules tusschen 3 mm. en 5 mm. kwikdruk niet behoorlijk aansloten en wij de mogelijkheid van het ontstaan van kunstmatige knikken in onze weerstandslijnen moesten uitsluiten, gebruikten wij in dit tusschengebied een geleidelijke overgang tusschen beide formules, die grafisch werd gevonden.

In een gedeelte van de grafieken hebben wij deze voorloopige temperaturen gebruikt. In de tabellen, die daarbij behooren hebben wij dan ook de voorloopige temperaturen opgegeven, naast de definitieve temperaturen, die dus in alle tabellen voorkomen en die volgens de thans bestaande gegevens over de dampdruklijn van vloeibaar helium zijn bepaald.

De onderzoekingen zonder uitwendig magneetveld werden, behalve in speciaal vermelde gevallen, in het aardmagneetveld gedaan. Bij onderzoekingen in magneetvelden beneden 1200 gauss gebruikten wij een zorgvuldig gecalibreerde solenoïde, die om het buitenste cryostaatglas werd geplaatst. Hiermee konden wij zeer homogene velden verkrijgen. Voor veldsterkten hooger dan 1200 gauss gebruikten wij een electromagneet. De in de tabellen opgegeven veldsterkten zijn niet gecorrigeerd voor het aardmagneetveld.

HOOFDSTUK I

HET OPTREDEN VAN DE SUPRAGELEIDING BIJ ZUI- VERE METALEN

A — GALLIUM

§ 1 — *Inleiding*

De groepeerings van de suprageleiders indium, tin, kwik, thalium en lood in het periodiek systeem heeft reeds vroeger de aandacht op het gallium doen vallen.

Door W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES werd het gedrag van den elektrischen weerstand in vloeibaar helium nagegaan. Zij wekten in een galliumring een inductiestroom op en namen waar, dat bij 1.6° K. (voorl.) in een veld van 17 gauss deze inductiestroom spoedig uitstierf, zoodat het metaal niet suprageleidend was¹.

Wij hebben het onderzoek uitgestrekt tot nog lagere temperaturen en konden door directe weerstandsmetingen aantonen, dat gallium tot de suprageleiders behoort.

§ 2 — *Onderzoek van den weerstand Ga-2-'28*

Voor het eerste onderzoek gebruikten wij gallium, geleverd door ADAM HILGER LTD. te Londen. Volgens spectroscopische analyse bevatte dit gallium als verontreiniging 0.16% indium, 0.10% zink, 0.01% lood en een spoor natrium.

Door het vloeibare gallium in een glascapillair te persen, te laten kristalliseeren en het glas met fluorwaterstofzuur af te etsen, kregen wij een draad, waarvan wij den weerstand Ga-2-'28 maakten. Als spanningsdraden voor de weerstandsmeting werd even voor beide uiteinden een galliumdraadje aangelascht, terwijl de uiteinden zelf voor toe- en afvoer van den meetstroom werden gebruikt. De andere onderzochte galliumweerstandsen werden op dezelfde manier gemaakt.

Met den weerstand Ga-2-'28 zijn bij verschillende meetstroomsterkten metingen gedaan. De resultaten zijn samengevat in tabel 1, en worden weergegeven in fig. 1.

¹ Leiden Comm. 181

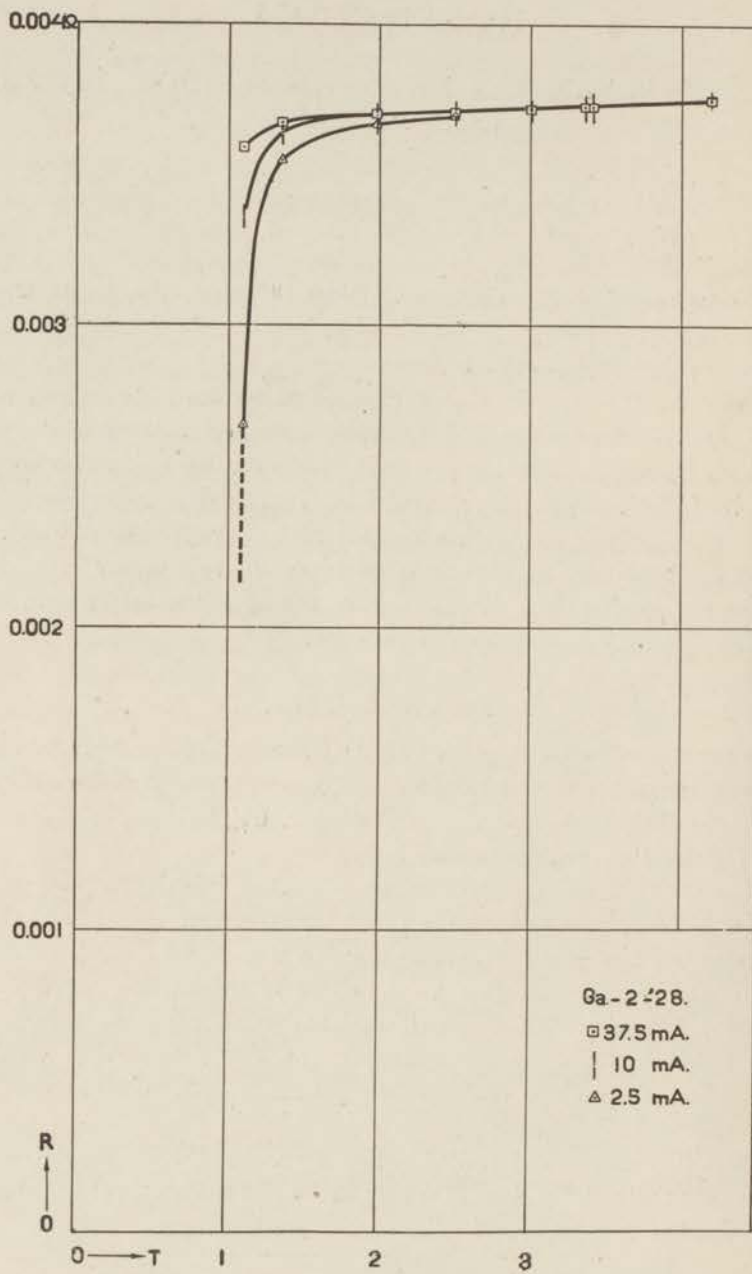


Fig. 1

TABEL 3. Ga-2-'28

T	T voorl.	P _{helium}	R		
			37½ mA.	10 mA.	2½ mA.
293 °K			1.5698 Ω		
273.09			1.4680		
4.22	4.20 °K	758 mm.	0.003749	0.003750	
3.38	3.42	311	0.003728	0.003723	
3.31	3.37	289	0.003727	0.003728	
2.92	3.00	165	0.003719	0.003710	0.00373
2.40	2.50	62.3	0.003711	0.003709	0.00370
1.88	1.98	16.9	0.003701	0.003695	0.00367
1.37	1.35	2.25	0.003673	0.003643	0.00355
1.12	1.1	0.46	0.003590	0.003364	0.00268

Men ziet, dat bij 1.88° K. de weerstand zeker reeds stroomgevoelig is en bij verdere afkoeling abnormaal afneemt (Zie § 4).

Ofschoon de weerstand niet heelemaal is verdwenen bij 1.12° K., lijkt het toch vrij zeker, dat dit bij verdere afkoeling zal gebeuren.

Het temperatuurgebied, waarin de weerstand verdwijnt, bedraagt ongeveer 2° en is dus veel grooter dan bij de bekende suprageleiders, waar het enkele honderdste graden is.

Dergelijke verschijnselen waren vroeger bij cadmium gevonden, dat door lood was verontreinigd¹. Hier kan wellicht de indiumverontreiniging de abnormale weerstandslijn veroorzaken.

§ 3 – Onderzoek van den weerstand Ga-3-'28

Om den invloed van de indiumverontreiniging na te gaan, maakten wij den weerstand Ga-3-'28, die 0.3% indium bevatte.

Hiervan worden de metingen opgegeven in tabel 2 en in fig. 2.

Beneden het sprongpunt van indium werd de weerstand nog stroomgevoeliger, dan bij Ga-2-'28. Daar de weerstand bij het kookpunt van helium zeer klein was, konden wij niet voldoende nauwkeurig meten bij minder dan 37.5 mA. meetstroom. Wij konden echter aantonen, dat bij de laagste temperatuur bij 10 mA. meetstroom de draad nog niet suprageleidend was.

In fig. 2 kan men nu heel duidelijk den invloed van het indium zien.

¹ W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. 181.

Bij het sprongpunt van indium treedt een kleine plotselinge daling van den weerstand op. Daarna neemt de weerstand langzaam af en schijnt evenals die van Ga-2-'28 even beneden 1.12° K. volkomen te zullen verdwijnen, ook bij 10 mA. meetstroom.

TABEL 2. Ga-3-'28

T	T voorl.	P _{helium}	R
			37½ mA.
293 °K			0.1066 Ω
4.22	4.20 °K	758 mm.	0.000068
3.38	3.42	311	0.000068
3.31	3.37	289	0.000066
2.92	3.00	165	0.000060
2.40	2.50	62.3	0.000048
1.88	1.98	16.9	0.000034
1.37	1.35	2.25	0.000014
1.12	1.1	0.46	0.000006

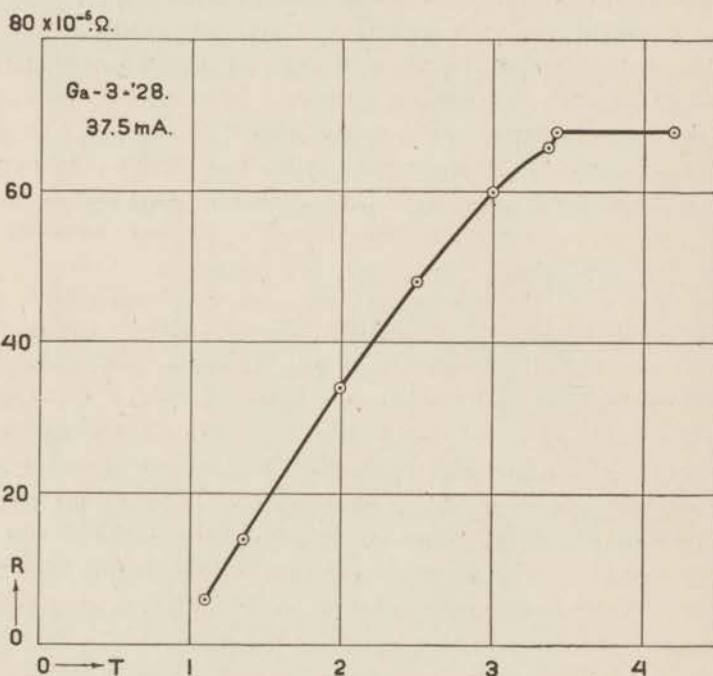


Fig. 2

§ 4 – *Bespreking van den invloed van een suprageleidende verontreiniging op de weerstandslijn van een metaal*

Naar aanleiding van de gevonden weerstandslijnen en hun samenhang met de indiumverontreiniging willen we hier iets algemeener den invloed van een suprageleidende verontreiniging op de weerstandslijn van een metaal bespreken. Het is meermalen gebleken, dat zulke verontreinigingen tot bedriegelijke suprageleidingsverschijnselen aanleiding kunnen geven (lood in cadmium). Door de groote uitbreiding van het onderzoek naar suprageleidende materialen is deze vraag dan ook van groot belang geworden en het systematische onderzoek van legeringen heeft het mogelijk gemaakt, de verschijnselen duidelijk te overzien.

We onderscheiden twee gevallen:

a – De suprageleidende verontreiniging vormt geen vaste oplossing met het metaal

Tusschen de kristallieten is dan de verontreiniging in dunne lagen aanwezig, zooals o.a. blijkt uit het onderzoek van de etsfiguren (zie hoofdstuk II). Vormen deze lagen een aaneengesloten pad in den draad, dan kan de weerstand beneden het sprongpunt van de verontreiniging worden kortgesloten.

Hierbij treedt een complicatie op, doordat de stroombelasting in de lagen dan zeer groot moet zijn. De lagen zullen hun weerstand eerst verliezen, wanneer de magnetische drempelwaarde hooger wordt dan het magneetveld, dat door den stroom in de lagen wordt opgewekt. In dikke lagen, die door hun toevallige ligging weinig stroom behoeven te dragen, is het magneetveld van den meetstroom klein, zoodat deze lagen dicht bij het sprongpunt suprageleidend worden. In dunne lagen, die door hun ligging veel stroom moeten dragen, is het magneetveld van den meetstroom groot, zoodat zulke lagen eerst bij veel lagere temperatuur suprageleidend worden. We moeten dus verwachten, dat beneden het sprongpunt van de verontreiniging de weerstand zal verdwijnen in een temperatuurinterval, dat grooter wordt, wanneer men een hogere meetstroomsterkte gebruikt en dat afneemt bij grotere verontreiniging en bij grotere draaddoorsnede.

Vormen de lagen geen aaneengesloten pad in den draad, dan kan de kortsluiting slechts gedeeltelijk zijn en voor het temperatuur-

interval waarin dit gebeurt gelden weer dezelfde opmerkingen, als wanneer er wel een aaneengesloten pad is.

b - De suprageleidende verontreiniging vormt met het metaal een vaste oplossing.

Daar we ons tot kleine verontreinigingen beperken, kunnen we aannemen, dat de grens van de oplosbaarheid steeds veel hooger is dan het percentage van de verontreiniging.

Tusschen de kernen en de randen van de kristallieten treden concentratieverschillen op, die behalve van den aard der metalen ook van de afkoelingssnelheid afhangen. In het algemeen is aan de randen van de kristallieten de concentratie van de verontreiniging grooter dan in de kernen. Het gedrag van den weerstand wordt nu grotendeels door de eigenschappen van de vaste oplossingen bepaald en hiervoor kennen wij geen vaste regels.

Is het metaal in zuiveren toestand niet suprageleidend, dan brengen in het algemeen kleine hoeveelheden van een suprageleider in vaste oplossing geen suprageleiding teweeg en is dus de weerstandslijn normaal.

Is het zuivere metaal een suprageleider met lager sprongpunt dan de verontreiniging, dan zal in het algemeen het sprongpunt van de vaste oplossingen hooger liggen en wel des te meer, naarmate de concentratie grooter is. Aan de randen van de kristallieten, waar de concentratie van de verontreinigingen, zooals aangenomen, het hoogst is, kunnen nu weer kortsluitingen optreden tusschen het sprongpunt van de verontreiniging en dat van het metaal en in dit temperatuurgebied zal dus de weerstand geleidelijk verdwijnen.

Onderzoekt men dunne draden, waar in de doorsnede dikwijls slechts één kristalliet aanwezig is, dan treden enkele eenvoudige kenmerken op, doordat de lagen van hoogere concentratie niet aaneengesloten zijn. De weerstand verdwijnt dan pas volkomen even boven het sprongpunt van het zuivere metaal, onafhankelijk van de concentratie van de verontreiniging en van de meetstroomsterkte (mits beide niet te groot).

In het geval van gallium, dat een indiumverontreiniging bevat, mogen we op grond van de groote overeenkomst dezer elementen

aannemen, dat het indium in vaste oplossing gaat. Daar de gevonden weerstandslijnen den indruk wekken, dat de onderzochte draden onafhankelijk van het percentage en van de meetstroomsterkte even beneden 1.12° K. suprageleidend worden, lag het voor de hand te veronderstellen, dat zuiver gallium even beneden 1.1° K. suprageleidend wordt.

§ 5 - *Onderzoek van den weerstand Ga-4-'28*

Voor de beslissing van het vraagstuk was het noodig, volkomen zuiver gallium te onderzoeken. Prof. JAEGER te Groningen schonk ons 160 mgr. door hem gezuiverd gallium, dat geen merkbare hoeveelheid indium meer bevatte. Hiervan maakten wij den weerstand Ga-4-'28.

Een voorloopige meting leerde ons, dat de weerstandslijn geheel normaal was tot de laagste temperaturen, die met de gewone hulpmiddelen van het cryogeen laboratorium kunnen worden bereikt.

Om het gallium in den suprageleiden toestand te brengen moest de temperatuur nog verder worden verlaagd. Hiervoor konden wij gebruik maken van de installatie, die Prof. KEESOM voor onderzoekingen bij de allerlaagste temperaturen had ontworpen¹.

De metingen werden nu aldus verricht: eerst werd de temperatuur met de gewone pompen op 1.35° K. gebracht. Daarna werd de pompinstallatie in werking gebracht, zoodat de dampdruk geleidelijk afnam. Gedurende de metingen bij verloopende temperatuur werd met een MAC-LEOD-manometer telkens de dampdruk gemeten in een glazen buis, waarvan de open onderkant in het vloeibare helium stond. Voor het thermomoleculaire drukverschil werden voorloopige correcties aangebracht. De voorloopige temperaturen zijn berekend uit de dampdrukformule uit Leiden Comm. Suppl. 49 van Prof. VERSCHAFFELT.

In tabel 3 en in fig. 3 zijn de resultaten weergegeven.

Geheel in overeenstemming met de verwachting wordt zuiver gallium suprageleidend bij 1.05° K.

¹) Leiden Comm. 195c. Gaarne betuig ik mijn dank aan Prof. KEESOM voor de medewerking die hij hierbij verleende.

TABEL 3 Ga-4-'28

T	T voorl.	P _{helium}	R
4.23 °K	4.21 °K	770 mm.	0.000608 Ω
1.35	1.38	2.01	0.000599
1.06	1.09	0.274	0.000593
1.05	1.07 ^s	0.248	0.000533
1.05	1.07 ^s	0.245	0.000516
1.05	1.07	0.243	0

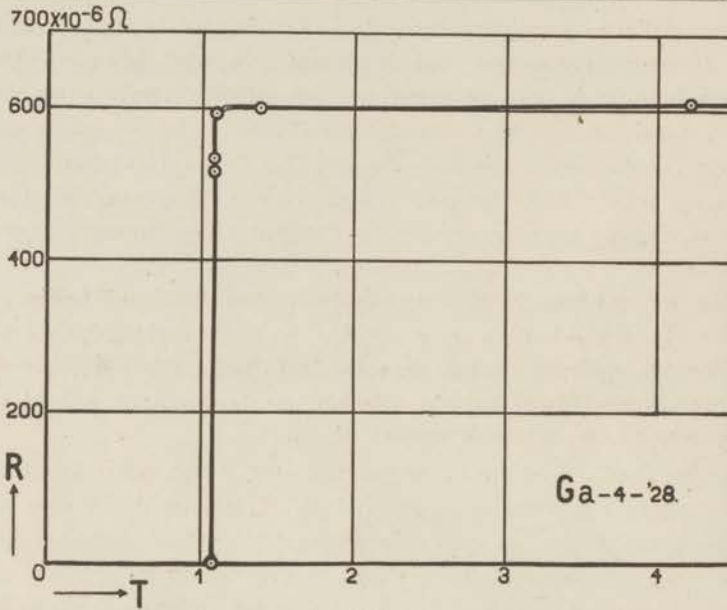


Fig. 3

B — ONDERZOEK VAN ANDERE METALEN

§ 6 — Indium

Vroegere onderzoekingen moesten met onzuiver indium worden gedaan, dat dan ook vóór het optreden van de suprageleiding een hoogen restweerstand had¹.

Wij hadden de gelegenheid, het weerstandsverloop van zeer zuiver indium, afkomstig van ADAM HILGER LTD., in het heliumgebied te bepalen.

De resultaten zijn samengevat in tabel 4.

¹ W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. 167a

TABEL 4 In-1-'28

T	P _{helium}	R/R ₀
4.24 °K	774 mm.	0.00904
3.38	311.5	0.00894
3.37	310.2	0.00204
3.37	309.4	0

Bij het zuiverste indium, dat W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES onderzochten, was bij 4.2° K. de waarde R/R₀ 0.03390 en van dit indium verdween de weerstand tusschen 309 en 305 mm. heliumdampdruk. Uit vergelijking met onze resultaten blijkt dus dat het sprongpunt bij verhooging van de zuiverheid iets omhoog gaat.

§ 7 - Thallium

Wij beschikten over zeer zuiver thallium, afkomstig van ADAM HILGER LTD.

Hiervan hebben wij het weerstandsverloop in vloeibare waterstof en in vloeibaar helium bepaald.

De resultaten zijn samengevat in tabel 5.

TABEL 5 TI-1-'30

T	P _{helium}	R/R ₀
20.41 °K		0.03051
18.06		0.02298
16.21		0.01765
14.24		0.01263
4.22	759 mm.	0.000537
2.38	60.1	0.000408
2.35	56.9	0

Het sprongpunt is hetzelfde als van het zuiverste thallium, dat H. KAMERLINGH ONNES en W. TUYN onderzochten en waarvan de waarde R/R₀ bij 4.2° K. 0.0008¹ bedroeg ¹.

¹ Leiden Comm. 160a

§ 8 - *Hafnium en Zirconium*

Wij bepaalden het verloop van den electrischen weerstand van hafnium en van zirconium tot 1.26° K. Beide staafjes waren gemaakt in het natuurkundig laboratorium van de N.V. PHILIPS' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven door Dr. J. H. DE BOER.

Bij geen van deze metalen werd ook maar een aanduiding van het optreden van de suprageleiding gevonden.

C — INVLOED VAN HET KRISTALROOSTER OP DE SUPRAGELEIDING. GRAUW TIN

§ 9 - *Inleiding*

De onderzoekingen over de suprageleiding van tin worden gewoonlijk gedaan met het witte tin, dat boven 18° C. stabiel is. Beneden 18° C. is het grauwe tin stabiel. De omzettingssnelheid, die steeds zeer klein is, bereikt bij ongeveer -40° C. haar maximale waarde, en wordt bij lage temperaturen verwaarloosbaar klein. Door vlugge afkoeling gelukt het dan ook, het witte tin bij zeer lage temperaturen practisch stabiel te krijgen.

Bij uiterst lage temperaturen kan men dus de witte en de grauwe modificatie onderzoeken. In het bijzonder is dit van belang voor de suprageleiding, omdat men dan direct den invloed van het kristalrooster na kan gaan.

Bij het onderzoek van grauw tin doet zich de moeilijkheid voor, dat het alleen poedervormig te verkrijgen is. Wij ontvingen voor ons onderzoek grauw tin van Prof. COHEN en van Prof. KRUYT, dat in het VAN 'T HOFF-laboratorium te Utrecht was vervaardigd. De korrelgrootte varieerde tusschen 0.5 en 0.1 mm.

§ 10 - *Het onderzoek*

De eerste proeven werden gedaan met een hoeveelheid tinpoeder, die in staafvorm was geperst en waarvan direct de weerstand werd gemeten. Er trad geen suprageleiding op, maar hiermee leek ons de vraag niet beslist. De stroomdichtheid wordt nl. bij de contactpunten der korrels zeer groot, zoodat daar de mogelijkheid van magnetische verstoring van de suprageleiding bestaat. Voor het

verdere onderzoek gebruikten wij de methode van de persisterende stroomen, die door W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES reeds bij gallium en bij germanium was toegepast¹.

Het grauwe tin werd in een glazen buisje gebracht, zoodat de korrels een staafvormige ruimte vulden met een lengte van 12 cm. en een diameter van 7 mm. Voor het verkrijgen van warmtecontact werd het glazen buisje met heliumgas gevuld en toegesmolten.

Bij verschillende temperaturen in het heliumgebied brachten wij evenwijdig aan de lengterichting van het buisje een magneetveld van ongeveer 500 gauss aan, dat we daarna weer lieten verdwijnen.

Wanneer het grauwe tin suprageleidend is en de magnetische drempelwaarde ligt beneden 500 gauss, dan zullen de inductiestroomen, die in toenemend magneetveld in de korrels ontstaan, uitsterven, zoodra de magnetische drempelwaarde is overschreden. In afnemend magneetveld zullen blijvende inductiestroomen in de korrels optreden, zoodra de veldsterkte kleiner is geworden dan de magnetische drempelwaarde. Deze persisterende stroomen geven dan aan de korrels een blijvend magnetisch moment, dat voor alle korrels tezamen gemakkelijk met een gevoelige kompasnaald kan worden aangetoond.

Is echter het grauwe tin suprageleidend met een magnetische drempelwaarde, die hooger is dan 500 gauss, dan worden bij toenemend magneetveld inductiestroomen in de korrels opgewekt, die in afnemend magneetveld weer verdwijnen, zoodat geen blijvend magnetisch moment optreedt, evenals in het geval van normalen weerstand.

Wij deden deze proef bij de volgende temperaturen:

P_{helium}	T	P_{helium}	T
774 mm.	4.24 °K	36 mm.	2.15 °K
350	3.47	33	2.11
165	2.92	27	2.04
70	2.45	20	1.94
45	2.25	10	1.71
40	2.20		

¹ Leiden Comm. 181

In geen enkel geval werd een uitwijking van de kompasnaald waargenomen. Daar wij bij een magnetische drempelwaarde van 10 gauss, dus ongeveer 0.1° beneden het sprongpunt, een uitslag zouden hebben kunnen waarnemen, volgt hieruit dus: of grauw tin is bij 1.8° K. nog niet supra geleidend, of het is bij 4.2° K. reeds supra geleidend met een magnetische drempelwaarde hooger dan 500 gauss.

Om deze laatste mogelijkheid te onderzoeken hebben wij het grauwe tin in een magneetveld tot heliumtemperatuur afgekoeld en dit veld bij 1.7° K. weggenomen. Ook nu werd geen magnetisch moment waargenomen, zoodat alleen de eerste mogelijkheid overblijft.

Grauw tin is dus bij 1.8° K. nog niet supra geleidend.

D — EENKRISTALDRADEN VAN WIT TIN¹

§ 11 — *Inleiding*

Tot de meest principieele vragen van de supra geleiding behooren die, welke betrekking hebben op de wijze van overgang van den normalen tot den supra geleidenden toestand. Deze overgang is door KAMERLINGH ONNES en zijn medewerkers uitvoerig onderzocht bij veelkristallige draden van verschillende zuivere supra geleidende metalen. Hierbij is gevonden, dat de weerstand continu verdween in een zeer klein temperatuurgebied, waarvan de grootte echter eenigszins van de meetstroomsterkte afhing. In de overgangsfase is de weerstand nl. stroomgevoelig en daardoor neemt dit temperatuurgebied toe met de meetstroomsterkte. Maar ook bij uiterst lage meetstroomsterkte verdween de weerstand nog continu in een zeer klein temperatuurgebied, dat ook bij extrapolatie naar stroomsterkte 0 nog eindig bleef.

Voor deze minimale temperatuurgebieden heeft men gevonden: bij kwik 0.02° , bij tin 0.03° , bij indium 0.01° , bij thallium 0.02° en bij gallium 0.02° .

Wel zijn door W. MEISSNER en door J. C. MAC LENNAN en hun medewerkers supra geleidende metalen gevonden, waarvan de weerstand in een veel grooter temperatuurgebied verdween. Men krijgt uit voortgezette onderzoeken van deze metalen echter den

¹ Gaarne betuig ik mijn dank aan den heer J. DE BOER voor zijn hulp bij deze metingen.

indruk, dat men dit afwijkend gedrag moet toeschrijven aan de zeer groote chemische en physische onzuiverheid van het onderzochte materiaal.

Als het meest karakteristieke verschijnsel bij het optreden van de suprageleiding in veelkristallige draden van zuivere metalen beschouwen wij dan ook het verdwijnen van den weerstand in een temperatuurgebied van enkele honderdste graden.

Van theoretisch standpunt is dit resultaat weinig bevredigend, daar de weerstand toch altijd nog continu verdwijnt en wel in een vrij groot temperatuurgebied (1% van de absolute temperatuur). De suggestie ligt evenwel in deze waarnemingen besloten, dat wij hier met een discontinu verschijnsel te doen hebben.

Het leek daarom gewenscht, eenkristaldraden te onderzoeken, waarvan de weerstand misschien wel discontinu zou kunnen verdwijnen. Mocht dit het geval zijn, dan dient de vraag te worden opgeworpen waarom van veelkristallige draden de weerstand steeds continu verdwijnt. Twee mogelijkheden verdienen dan direct overweging.

In de eerste plaats zou het kunnen zijn, dat de temperatuur waarbij in het kristalrooster de suprageleiding optreedt, afhankelijk is van de oriëntatie van den electricischen stroom t.o.v. de kristalassen. In een veelkristalligen draad zou dan door het achtereenvolgens suprageleidend worden van de afzonderlijke kristalieten de weerstand van den geheelen draad min of meer continu in een eindig temperatuurgebied kunnen verdwijnen.

In de tweede plaats zouden storingen in het kristalrooster aan de grensvlakken der kristalieten kunnen maken, dat de weerstand van den geheelen draad slechts continu kan verdwijnen. Wij denken hier aan de verontreinigingen, die zich voornamelijk op deze plaatsen bevinden en aan de inwendige spanningen, die er bij afkoeling tot heliumtemperaturen ontstaan, wanneer het kristalrooster anisotroop is.

In verband met deze overwegingen hebben wij het optreden van de suprageleiding nagegaan bij eenkristaldraden van wit tin, dat een sterk anisotroop tetragonaal kristalrooster heeft. Met dit onderzoek hoopten wij dus vooral deze twee vragen op te lossen:

1° Kan bij eenkristaldraden de weerstand discontinu verdwijnen?

2° Is dit verschijnsel bij eenkristaldraden van wit tin afhankelijk van de oriëntatie van den stroomvector t.o.v. de tetragonale as?

§ 12 - *Het maken van de eenkristaldraden*

De eenkristaldraden werden gemaakt volgens een methode, waarvan het principe reeds door TAMMANN, door OBREIMOW en SCHUBNIKOW, door BRIDGMAN en anderen is aangegeven, waarbij nl. het vloeibare metaal zich in een dunwandig glazen buisje bevindt en door langzame afkoeling van één kant af tot kristallisatie wordt gebracht¹. Vooral omdat wij dunne draden van ongeveer 0.2 mm. diameter noodig hadden, moesten wij aan het vullen van de glascapillairen bijzondere aandacht besteden. Om te voorkomen, dat de draad door de aanwezigheid van gasresten werd onderbroken, moesten wij het metaal, tin „KAHLBAUM”, eerst ontgassen, waarbij wij het door filtratie tegelijkertijd van oxyde zuiverden.

Het ontgaste tin werd daarna in een lange glazen buis gebracht, die van onderen gesloten was en van boven met de pomp werd verbonden. In deze buis werden ook de te vullen glascapillairen gebracht, die van onderen open en van boven toegesmolten waren. Het geheel werd opgesteld in een langen cilindervormigen electrischen weerstandsoven.

Terwijl het tin koud was, pompten wij de buis en dus ook de capillairen hoogvacuum en daarna smolten wij het metaal met behulp van den oven. De open ondereinden van de glascapillairen zakten dan in het vloeibare tin.

Daarna lieten wij in de buis koolzuur toe en dit perste het vloeibare tin in de capillairen.

Van den electrischen oven was de bodem, waarop de onderkant van de glazen buis rustte, iets minder geïsoleerd tegen warmteafvoer dan de zijwand. Daardoor was de temperatuur onderin ongeveer 10° lager dan in het midden, ter hoogte van de bovineinden van de capillairen. Voor het verkrijgen van eenkristaldraden was het nu meestal reeds voldoende, om direct na het vullen van de capillairen den stroom van den oven te verlagen, waarbij dan door afkoeling van den onderkant af de kristallisatie plaats had. De mogelijkheid bleef echter, dat door de warmtegeleiding van het koolzuur ook aan de zijanten van de glascapillairen centra van kristallisatie optraden. Om deze storing uit te sluiten voerden wij meestal de kristallisatie afzonderlijk uit. De gevulde glascapillairen werden dan aan den onderkant toegesmolten, weer in de buis gebracht en boven het smeltpunt verwarmd. Daarna werd

¹ G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie, 1914. I. OBREIMOW en L. SCHUBNIKOW, Zs. f. Phys. 25, 31, 1924. P. W. BRIDGMAN, Proc. Am. Ac. of Arts and Sc. 60, 305, 1925

de buis hoogvacuum gepompt en van onderen afgekoeld. Op deze wijze verkregen wij steeds goede eenkristaldraden.

Bij al deze bewerkingen moest er bijzonder op worden gelet, dat niet de kwikdamp van de diffusiepompen met het tin in aanraking kon komen. Wij voorkwamen dit door tusschenschakeling van twee vochtvangers, die met vloeibare lucht werden gekoeld.

Het voordeel van de hier geschetste werkwijze is, dat men tegelijk een groot aantal eenkristaldraden kan maken.

Zoals bleek staat er als nadeel tegenover, dat men bijna steeds dezelfde oriëntatie van de kristalassen t.o.v. de draadas krijgt, waarbij nl. de tetragonale as loodrecht op de draadas staat.

Aan dit nadeel kan men ontkomen door zigzagvormige capillairen te gebruiken. Wij moesten er bij onze werkwijze dan voor zorgen, dat deze capillairen op de knikken geen contact met de buitenbuis hadden, om te voorkomen, dat op deze plaatsen door warmteafvoer aan de buitenbuis nieuwe centra van kristallisatie optraden. Daarom zetten wij dan de capillairen in een afzonderlijke glazen buis, die alleen aan zijn beide open uiteinden met de buitenbuis in aanraking was.

Op deze wijze gelukte het ons zonder veel moeite om ook eenkristaldraden met andere asoriëntaties te maken.

§ 13 – *Bepaling van de asoriëntatie*

Voor het bepalen van de asoriëntatie gebruikten wij een methode, waarvan door BRIDGMAN het principe is aangegeven en die daarna door verschillende onderzoekers is toegepast¹.

Wanneer men een zuur op een metaal laat inwerken, vormen zich op de oppervlakte uiterst kleine holten, die door kristallographische vlakken zijn begrensd en die BRIDGMAN negatieve kristallen noemde.

Bij eenkristaldraden zijn deze negatieve kristallen op het geheele oppervlak evenwijdig georiënteerd. Laat men evenwijdig licht op het kristal vallen, dan wordt dit door de vele evenwijdige kristalvlakjes van dezelfde orde in één bepaalde richting teruggekaatsd over het geheele oppervlak. In plaats van terugkaatsing volgens den macroscopischen vorm van het eenkristal treedt terugkaatsing op in enkele richtingen, die bepaald worden door de oriëntatie van de negatieve kristallen t.o.v. den opvallenden lichtbundel.

Om nu de asoriëntatie van eenkristaldraden te bepalen is het noodig, de oriëntatie van de kristalvlakjes t.o.v. de draadas te bepalen, wat wij met een tweevlaksgoniometer deden. Van de uitkomsten maakten wij een aanschouwelijk beeld door op een bol de draadas en de polen van de reflecteerende vlakken aan te geven.

Uit de onderlinge ligging van de polen volgde, bij welke kristallographische vlakken zij behoorden en wanneer dit was uitgezocht, konden de hoeken tusschen de kristalassen en de draadas direct op den bol worden afgelezen.

¹ Proc. Am. Ac. of Arts and Sc. 60, 305, 1925

§ 14 – *Het montereën van de eenkristaldraden*

Het montereën van de eenkristaldraden moest met zeer veel zorg worden gedaan om blijvende vormveranderingen te voorkomen. De omhullende glaswand werd weggeëts met fluorwaterstof en daarna werd de draad op een ivoren houdertje gemonteerd. Voor de weerstandsmetingen moesten twee contacten voor toe- en afvoer van den meetstroom en daartusschen twee contacten voor de spanningsmeting worden aangebracht. Hiervoor werden aan den eenkristaldraad met behulp van een warm nichroomdraadje dunne tindraden aangelascht, die aan hun andere uiteinde vast aan het houdertje werden bevestigd. Verontreiniging van den eenkristaldraad door soldeer werd dus vermeden. Wel had deze werkwijze het nadeel, dat aan de laschplaatsen de eenkristaldraad zeer plaatselijk even tot smelten kwam, zoodat hier kleine anders-georiënteerde kristallieten konden optreden.

Tenslotte werd dan de draad nog gecontroleerd met röntgenstralen. Hiervoor was door W. J. DE HAAS en P. M. VAN ALPEN een methode uitgewerkt, waarmee deze contrôle vlug doch scherp werd uitgevoerd. De draad en de daaraan evenwijdige photographische plaat werden door een bundel wit röntgenlicht geschoven. Het Luediagram herhaalde zich dus en vormde een systeem van evenwijdige lijnen wanneer de eenkristaldraad goed was. Bij de minste storing werden deze lijnen echter totaal vervormd¹.

§ 15 – *De metingen*

De metingen werden gedaan met de weerstanden Sn-12-'28, Sn-5-'30, Sn-6-'30, Sn-9-'30 en Sn-10-'30.

Van al deze weerstanden werd voor en na de metingen de kristallisatietoestand nagegaan. Hierbij bleek, dat de weerstand Sn-5-'30 uit verschillende kristallieten bestond, dat de weerstand Sn-6-'30 een iets getordeerde eenkristaldraad was, en dat alle andere weerstanden goede eenkristaldraden waren.

Bij de weerstandsmetingen bleek het in verband met de stroomgevoeligheid in de overgangsfase naar den suprageleidenden toestand noodzakelijk, met zoo klein mogelijke meetstroomsterkte te meten. Nu treden bij deze weerstandsmetingen steeds parasitaire thermokrachten in de potentiaalketen als storing op. Men elimineert deze thermokrachten bij metingen met de compensatiebank door de stroomen te commuteeren. In ons geval was dit niet voldoende, omdat de variaties van de parasitaire thermokrachten tijdens het compenseeren te groot waren t.o.v. het te

¹ Leiden Comm. 204d, Voor de hierbij ondervonden hulp betuig ik gaarne mijn hartelijken dank aan de heeren P. M. VAN ALPHEN en T. JURRIANSE.

meten potentiaalverschil om eenige nauwkeurigheid te bereiken. Wij moesten dus of de parasitaire thermokrachten systematisch wegwerken of de meetmethode versnellen. Bij deze metingen hebben wij het laatste gedaan.

Eerst brachten wij met de compensatiebank den galvanometer op zijn nulstand, zoodat hoofdzakelijk de thermokrachten waren gecompenseerd. Dan commuteerden wij den meetstroom, zoodat in de spanningsketen alleen het te meten potentiaalverschil van teeken verwisselde en namen den uitslag waar, die de galvanometer hierdoor kreeg. Door de kleine waarde van den te meten weerstand werkte de galvanometer als voltmeter en door bepaling van zijn voltgevoeligheid kon uit den uitslag het potentiaalverschil aan de uiteinden van den te meten weerstand nog nauwkeurig worden bepaald. Op deze wijze duurde een meting ongeveer 15 seconden, wat zoowel aan den meettijd als aan de nauwkeurigheid ten goede kwam.

Tenslotte wilden wij ook zooveel mogelijk magnetische storingen uitsluiten en daarom hebben wij het aardmagneetveld gecompenseerd met een Helmholtzsche klos. Deze bestaat uit twee stellen even groote cirkelvormige windingen, die coëxiaal op afstand van den straal der windingen zijn gemonteerd, en die in denzelfden zin door den stroom worden doorlopen. Wij plaatsten deze klos om den cryostaat en konden zoo het aardmagneetveld gemakkelijk tot op 1% na compenseeren, wat wij door ballistische veldmeting nog controleerden.

De resultaten van de metingen zijn opgegeven in de tabellen 6, 7, 8, 9 en 10, waarin bij de goede eenkristaldraden ook de hoek φ tusschen de tetragonale as en de draadas is opgegeven, en gedeeltelijk in de figuren 4 en 5.

§ 16 - *Bespreking van den invloed van den kristallisatietoestand op het temperatuurgebied, waarin de weerstand verdwijnt*

Bij de bespreking der resultaten willen wij eerst nagaan den samenhang tusschen den kristallisatietoestand en de thermische overgangslijn.

Wij vestigen daarom de aandacht op de volgende feiten:

1° Van de goede eenkristaldraden Sn-12-'28, Sn-9-'30 en

Sn-10-'30, waarvan de hoek tusschen tetragonale as en draadas varieerde tusschen 45° en 90° , was de weerstand bij 457 mm. heliumdampdruk nog normaal, terwijl bij 455 mm. heliumdampdruk en bij een meetstroom van 10 mA. de weerstand reeds volledig was verdwenen.

2° Van den iets getordeerden eenkristal draad Sn-6-'30 was de weerstand bij 460 mm. heliumdampdruk reeds een beetje stroomgevoelig.

3° De meerkristallige weerstand Sn-5-'30 was bij 460 mm. heliumdampdruk reeds sterk stroomgevoelig, maar verdween ook pas volledig bij ongeveer 455 mm. heliumdampdruk.

Het temperatuurgebied, waarin de weerstand verdwijnt, is dus des te kleiner, naarmate de kristallisatietoestand eenvoudiger is. De allerkleinste temperatuurgebieden treden op bij goede eenkristaldraden.

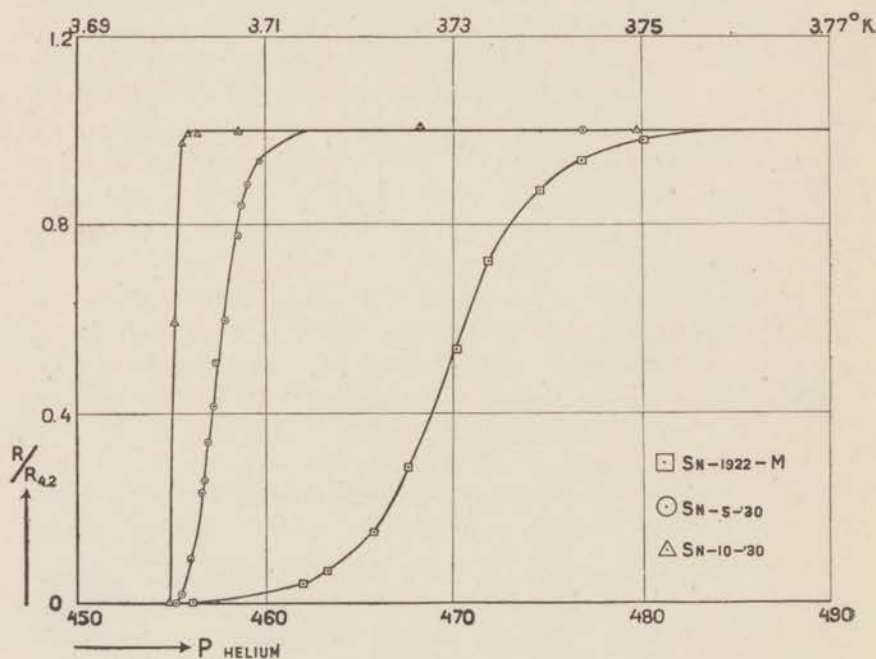


Fig. 4

Bijzonder duidelijk blijkt dit uit fig. 4, waarin wij hebben uitgezet de thermische overgangslijn van den veelkristallinen weerstand Sn-1922-M volgens metingen van W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES¹, van den meerkristallinen weerstand Sn-5-'30 en van den goeden eenkristal draad Sn-10-'30. Voor de laatste twee weerstanden hebben wij de metingen met 20 mA. meetstroomsterkte gebruikt.

Hoe kan de kristallisatietoestand van zooveel invloed zijn op de thermische overgangslijn?

In § 11 wezen wij er reeds op, dat bij afkoeling van een veelkristallinen draad van een metaal met anisotroop kristalrooster aan de grenzen der kristallieten aanzienlijke spanningen kunnen optreden.

Nu hebben onderzoekingen van G. J. SIZOO en H. KAMERLINGH ONNES geleerd, dat de geheele thermische overgangslijn van een veelkristallinen tindraad naar hogere temperaturen verschuift over ongeveer 5 mm. heliumdampdruk onder den invloed van een belasting, die bijna gelijk is aan de breukbelasting².

Inderdaad zal dus daar, waar bij de afkoeling het metaal onder trekspanning komt, de suprageleiding bij iets hogere temperatuur kunnen optreden, doch nooit zooveel hooger, dat hierdoor quantitief den invloed kan worden verklaard, die de kristallisatietoestand op de thermische overgangslijn heeft, waarbij het nl. gaat om een verschuiving van meer dan 20 mm. heliumdampdruk (fig. 4).

Andere factoren moeten dus ook nog een rol spelen.

Het lijkt ons niet uitgesloten, dat de verontreinigingen, geconcentreerd aan de grenzen der kristallieten, daar het optreden van suprageleidingsverschijnselen bij iets hogere temperaturen mogelijk maken.

Voor een definitieve oplossing van deze kwestie moeten wij echter nadere experimenten afwachten.

§ 17 – *Stroomgevoeligheid van den weerstand in de overgangsfase*

Uit de metingen blijkt, dat alle weerstanden, ook de goede een-

¹ Leiden Comm. 181

² Leiden Comm. 180a

kristaldraden, in de overgangsfase stroomgevoelig zijn. Van het temperatuurgebied, waarin de weerstand verdwijnt, verschuift de onderste grens naar lagere temperaturen bij verhooging van de meetstroomsterkte, terwijl de bovenste grens dezelfde blijft.

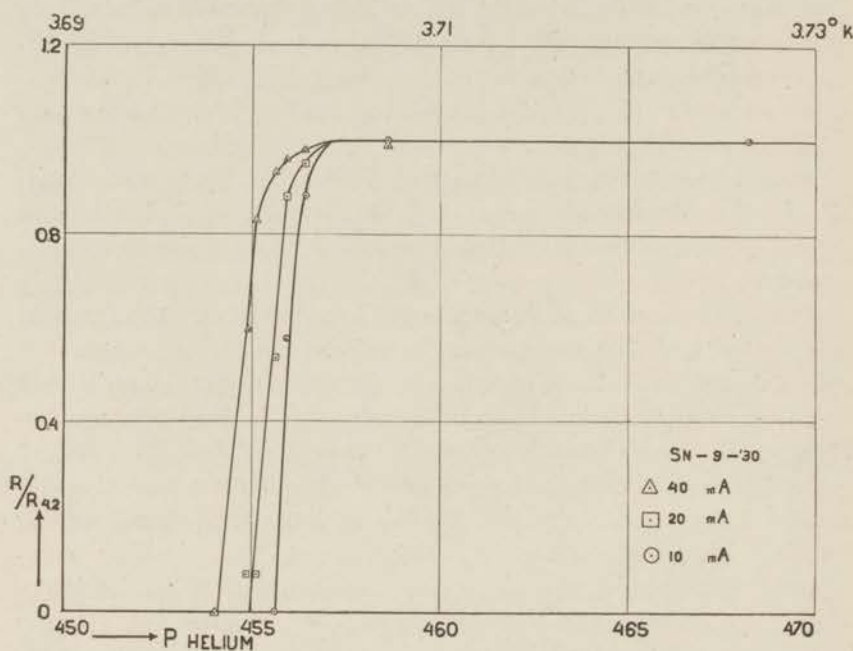


Fig. 5

Zeer duidelijk komt dit gedrag tot uiting in fig. 5, waarin de thermische overgangslijnen van den weerstand Sn-9-'30 bij 10, 20 en 40 mA. meetstroom zijn weergegeven.

Aansluitend bij het werk van W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES over de hypothese van SILSBEE, die de verstoring van de suprageleiding door stroombelasting toeschrijft aan de werking van het magneetveld van den stroom, willen wij hier de mogelijkheid nagaan, dat ook de stroomgevoeligheid in de overgangsfase aan de werking van het magneetveld van den meetstroom moet worden toegeschreven¹. Deze opvatting zal natuurlijk eerst dan als volledig bevestigd kunnen worden beschouwd, wanneer het

¹ Leiden Comm. 174a

gelukt om er den vorm van de thermische overgangslijn ook quantitatief mee te interpreteren. Een dergelijke interpretatie zou van zeer groot belang zijn, omdat zij ons een inzicht zou geven in de overgangstoestanden tusschen normalen weerstand en supra-geleiding, die wij hier bij de thermische overgangslijn van eenkristaldraden in hun eenvoudigsten vorm hebben waargenomen.

Ofschoon wij van een zoo ver doorgevoerde interpretatie moeten afzien, kunnen wij toch één kwestie quantitatief nagaan, nl. de wijze, waarop de meetstroomsterkte en de temperatuur waarbij de weerstand juist geheel verdwijnt, samenhangen. Wanneer wij nl. de stroomgevoeligheid aan het magneetveld van den meetstroom toeschrijven, ligt het in ieder geval voor de hand om aan te nemen, dat de draad eerst dan supra-geleidend zal kunnen zijn, wanneer de magnetische drempelwaarde grooter is geworden dan het maximale magneetveld van den meetstroom, d.i. het magneetveld aan den rand van den draad.

Wij moeten dus nagaan, of bij verhooging van den meetstroom de temperatuur waarbij de draad juist supra-geleidend wordt, zoo-veel omlaag gaat, dat de toeneming van de magnetische drempelwaarde gelijk is aan de toeneming van het maximale magneetveld van den meetstroom.

Wij hebben dit nagegaan voor de weerstanden Sn-12-'28, Sn-5-'30, Sn-6-'30 en Sn-9-'30, waarvan wij over de stroomgevoeligheid voldoende gegevens hebben. Bij de berekening hebben wij 130 gauss als toeneming van de magnetische drempelwaarde per graad temperatuurdaling aangenomen. De waargenomen temperatuurverschuivingen zijn graphisch gevonden. De in de tabellen opgegeven temperaturen, waarbij de weerstanden supra-geleidend zijn, liggen nl. uit den aard der zaak wat lager dan de temperatuur, waarbij de weerstand juist geheel is verdwenen, zoodat men deze temperatuur beter uit het verloop der kromme kan bepalen.

De resultaten zijn samengevat in het volgende staatje.

weerstand	diameter	Δi	$-\Delta p$ berekend	$-\Delta p$ gemeten
Sn-12-'28	0.19 mm.	10 mA.	0.8 mm. Hg	0.8 mm. Hg
Sn- 5-'30	0.28	20	1.1	1.2
Sn- 6-'30	0.28	20	1.1	1.4
Sn- 9-'30	0.32	20	0.8	0.8

Slechts bij den weerstand Sn-6-'30 is de afwijking tusschen het berekende en het gemeten verschil in heliumdampspanning iets grooter dan de nauwkeurigheid der metingen toelaat. Waarschijnlijk is dit hieraan toe te schrijven, dat wij van de thermische overgangslijn bij 20 mA. van dezen weerstand te weinig punten hebben gemeten.

De overeenstemming is echter meer dan voldoende om duidelijk te maken, dat inderdaad de verplaatsing van de thermische overgangslijn bij verandering van den meetstroom en daarmee dus ook de stroomgevoeligheid in de overgangsfase verschijnselen zijn, die aan de aanwezigheid van het magneetveld van den meetstroom moeten worden toegeschreven.

§ 18 – *Kan de suprageleiding discontinu optreden?*

Wij hebben nu gezien, dat het optreden van de suprageleiding wordt beïnvloed door materiaalstoringen, die samenhangen met den kristallisatietoestand en door het magneetveld van den meetstroom.

Van fundamenteel belang is het, te weten hoe de suprageleiding optreedt, wanneer deze factoren niet storend werken, d.w.z. hoe de weerstand van goede eenkristaldraden verdwijnt bij oneindig kleinen meetstroom.

Daartoe beschouwen wij de grenzen van het temperatuurgebied, waarin de weerstand verdwijnt. De bovenste grens is onafhankelijk van den meetstroom, maar de onderste grens gaat omhoog bij verlaging van den meetstroom. Met behulp van de overwegingen van de vorige paragraaf kunnen wij nagaan, waar de onderste grens komt bij extrapolatie naar oneindig kleine meetstroomsterkte.

Op deze wijze kunnen wij dus uit de gemeten bovenste grens en uit de door extrapolatie gevonden onderste grens de grootte van het temperatuurgebied bepalen, waarin de weerstand van de onderzochte goede eenkristaldraden bij oneindig kleinen meetstroom verdwijnt.

Dit minimale temperatuurgebied is bij den weerstand Sn-9-'30

ongeveer 0.001° en bij de weerstanden Sn-12-'28 en Sn-10-'30 zeker minder dan 0.0005° .

Neemt men in aanmerking, dat deze minimale temperatuurgebieden nog zijn vergroot door nimmer geheel te vermijden kleine materiaalstoringen (bv. aan de laschplaatsen) dan rechtvaardigen deze resultaten de conclusie, dat het optreden van de suprageleiding een discontinu verschijnsel is, dat echter door materiaalstoring en door magnetische storing steeds continu is waargenomen.

§ 19 – *Is het optreden van de suprageleiding afhankelijk van de oriëntatie van den stroomvector t.o.v. de kristalassen?*

De hoek tusschen de tetragonale as en de draadas varieerde bij de onderzochte eenkristaldraden van 45° bij Sn-9-'30 tot 90° bij Sn-12-'28.

Ondanks deze uiteenlopende asoriëntaties trad de suprageleiding steeds bij dezelfde temperatuur op.

Wij willen er den nadruk op leggen, dat dit feit op twee manieren kan worden geïnterpreteerd.

1° De elektrische stroom blijft bij het optreden van de suprageleiding evenwijdig aan de draadas. Dan is dus het optreden van de suprageleiding onafhankelijk van de oriëntatie van den stroomvector in het kristalrooster.

2° Het is mogelijk, dat bij het sprongpunt in een kleine speling van richtingen om een belangrijke kristallographische richting de elektrische stroom zonder weerstand door het kristalrooster kan gaan. Dan zal even beneden het sprongpunt de stroom laveerend door een eenkristaldraad met willekeurige asoriëntatie kunnen komen, zonder weerstand te ondervonden.

Het zou dan zelfs mogelijk zijn, dat in sommige richtingen het kristalrooster in het geheel niet suprageleidend wordt.

Het is van belang op te merken, dat ook wanneer deze laatste onderstelling aan de werkelijkheid beantwoordt, de beschou-

wingen in de vorige paragraaf over de stroomgevoeligheid als gevolg van het magneetveld van den stroom ongewijzigd blijven.

Welke interpretatie de juiste is, kunnen wij uit onze metingen niet nagaan.

De vraag of de oriëntatie van den stroom t.o.v. de kristalassen van invloed is op het optreden van de suprageleiding blijft dus onbeslist en zal door andere proeven moeten worden opgelost.

TABEL 6 Sn-12-'28

$$R_{4,2} = 0.000033 \Omega \quad \varphi = 90^\circ$$

T	P _{helium}	R/R 4.2	
		20 mA.	10 mA.
3.74 ⁴ °K	477.4 mm.	1.00	
3.70 ³	457.2	1.00	1.00
	457.0	1.00	
	456.1	0.96	0.94
3.70 ¹	455.7	0.72	0
	455.3	0.45	
3.69 ⁸	454.8	0	

TABEL 7 Sn-5-'28

$$R_{4,2} = 0.000045 \Omega.$$

T	P _{helium}	R/R 4.2		
		40 mA.	20 mA.	
3.74 ³ °K	6.8 mm.		1.00	
3.70 ⁹	459.7	0.98	0.94	
	459.0	0.97	0.88	
	458.7	0.94	0.84	
	458.5	0.93	0.78	
	457.8	0.86	0.60	
	457.3	0.82	0.51	
	3.70 ⁸	457.2	0.79	0.42
		456.9	0.68	0.34
456.7			0.26	
3.70 ⁶	456.6	0.61	0.23	
	456.0	0.51	0.09	
	455.5	0.34	0.02	
	455.2	0.15	0	
	454.4	0.3		
	453.9	0		

TABEL 8 Sn-6-'30

$$R_{4.2} = 0.000043 \Omega \quad \varphi = 85^\circ$$

T	P _{helium}	R/R 4.2	
		40 mA.	20 mA.
3.74 ³ °K	476.8 mm.		1.00
3.70 ⁹	459.7	0.96	0.94
	459.0	0.95	0.94
	458.7	0.95	0.93
	458.5	0.95	0.94
	457.8	0.95	0.93
	457.3	0.95	0.92
	457.2	0.95	0.92
3.70 ³	456.9	0.95	0.93
	456.7	0.94	0.92
	456.6	0.95	0.90
	456.0	0.93	0.92
	455.5	0.93	0.88
	455.2	0.90	0.51
3.70 ⁰	454.4	0.79	0
	453.9	0.45	
3.69 ⁵	452.6	0	

TABEL 9 Sn-9-'30

$$R_{4.2} = 0.000028 \Omega \quad \varphi = 45^\circ$$

T	P _{helium}	R/R 4.2		
		40 mA.	20 mA.	10 mA.
3.77 ² °K	491.1 mm.	1.00		
3.72 ⁵	468.2	1.01	1.00	1.00
3.70 ⁶	458.6	0.99	1.00	1.00
	456.4	0.98	0.95	0.88
	455.9	0.96	0.88	0.58
	455.6	0.93	0.54	0
	455.1	0.83	0.08	
3.69 ⁹	454.9	0.60	0.08	
	454.0	0	0	

TABEL 10 Sn-10-'30
 $R_{4.2} = 0.000031 \Omega \quad \varphi = 70^\circ$

T	P _{helium}	R/R _{4.2}	
		20 mA.	10 mA.
3.77 ² °K	491.1 mm.	1.00	
3.72 ⁵	468.2	1.01	
3.70 ⁶	458.6	1.00	
	456.4	0.99	
	455.9	0.99	
	455.6	0.97	0.90
	455.1	0.59	0
3.69 ⁹	454.9	0	

HOOFDSTUK II

HET OPTREDEN VAN DE SUPRAGELEIDING BIJ LEGEERINGEN

§ 1 - *Inleiding*

Het onderzoek van legeringen heeft zich in de laatste tientallen van jaren tot een waardevol hulpmiddel bij verschillende fysieke vraagstukken ontwikkeld. Wij willen deze ontwikkeling hier zeer kort nagaan ter inleiding tot de suprageleidingsverschijnselen, die wij bij legeringen hebben gevonden.

Ofschoon legeringen in de techniek reeds vroeg een belangrijke rol hebben gespeeld, heeft men eerst aan het einde van de vorige eeuw een juist inzicht in hun bouw gekregen door de ontwikkeling van de theorie van de heterogene evenwichten, waaraan vooral de namen BAKHUIS ROOZEBOOM en VAN RIJN VAN ALKEMADE zijn verbonden. Daar GUTHRIE in 1884 reeds had gewezen op de analogie tusschen vloeibare metaalmengsels en waterige oplossingen, kon de theorie van de heterogene evenwichten worden getoetst door het thermisch en microscopisch onderzoek van legeringen¹.

Zoo werd vastgesteld, dat legeringen in het algemeen uit verschillende vaste fasen zijn opgebouwd.

Het bleek, dat het thermisch gedrag van een binair systeem zeer overzichtelijk kan worden beschreven met behulp van een evenwichtsdiagram (abscis: de concentratie; ordinaat: de temperatuur) waarin men bij elke in aanmerking komende temperatuur kan aflezen de samenstelling van de vloeibare en vaste fasen, die dan met elkaar in evenwicht zijn.

Het vastleggen van deze evenwichtsdiagrammen voor alle systemen van twee metalen werd één van de belangrijkste onderdeelen van de metallographie, dat vooral door TAMMANN is ontwikkeld.

Hierbij werden de vaste fasen ingedeeld in verbindingen en vaste oplossingen.

Over de criteria, die men bij deze indeeling voor de verbindingen

¹ GUTHRIE, Phil. Mag. V 17, 1884, 462. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte 1904, II, pg. 196

moest gebruiken, waren de meeningen dikwijls verdeeld, wat voornamelijk hieraan is toe te schrijven, dat slechts bij hooge uitzondering geïsoleerde moleculen van deze verbindingen optreden.

Wel werden er verschillende fasen gevonden, waarvan de samenstelling aan de wet der eenvoudige verhoudingen voldeed en die tevens door hun thermisch en electrisch gedrag als verbindingen konden worden beschouwd.

Hierdoor heeft men een eenvoudige atoomverhouding steeds als een belangrijk kenmerk van de metalenverbindingen aangenomen, al kon een atomistische interpretatie ervan aanvankelijk nog niet worden gegeven.

Daarnaast heeft men criteria ontleend aan het evenwichtsdiagram.

Soms komt een vaste fase van bepaalde structuur slechts voor bij één concentratie met eenvoudige atoomverhouding. Zulke fasen, die TAMMANN „singulaire kristalsoorten” noemde, heeft men terecht steeds als verbindingen beschouwd.

In het evenwichtsdiagram heeft zoo'n fase meestal een maximaal smeltpunt, waarbij zij, congruent smeltend, overgaat in een vloeistofmengsel van dezelfde samenstelling. Loopen de smeltpunten van de componenten ver uiteen, dan komt het echter ook wel voor, dat zoo'n vaste fase bij één temperatuur, incongruent smeltend, overgaat in een vloeistofmengsel en een andere vaste fase van bepaalde concentraties.¹

Moelijker was de beslissing voor vaste fasen met eenvoudige atoomverhouding, die aan de grens of in een gebied van vaste oplossingen liggen.

Dikwijls hebben zulke fasen een maximaal smeltpunt en dit werd door de meeste onderzoekers als een aanwijzing voor het karakter van verbinding beschouwd.

Het komt echter ook wel voor, dat zulke fasen geen maximaal smeltpunt hebben en dan gaf het evenwichtsdiagram een argument tegen het karakter van verbinding.

Daarom bepaalde men bij gebieden van vaste oplossingen dik-

¹ Zie voor de thermodynamische afleiding van de evenwichtsdiagrammen: A. C. VAN RIJN VAN ALKEMADE, *Zs. f. physik. Chemie*, **11**, 289, 1893. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, *Zs. f. physik. Chemie*, **30**, 388, 1899. Ook: G. TAMMANN, *Zs. f. anorg. Chemie*, **37**, 307, 1903 en A. MŁODZIEJOWSKI, *Zs. f. physik. Chemie*, **117**, 361, 1925.

wijls den soortelijken weerstand en den temperatuurscoëfficiënt hiervan in afhankelijkheid van de concentratie, om na te gaan of zoo'n vaste phase met eenvoudige atoomverhouding sterk afsteekt bij de andere vaste phasen en liet hiervan de beslissing afhangen.

Nadat de meeste evenwichtsdiagrammen waren uitgewerkt moest het verdere onderzoek worden gericht op den bouw van de vaste phasen zelf. Een nieuwe periode brak aan voor de studie van de legeringen, toen dit programma in bewerking kon worden genomen met behulp van de kristalanalyse met röntgenstralen. Vele onderzoekers hebben zich hiermee bezig gehouden, zoodat nu reeds van tal van binaire systemen de kristalstructuur der vaste phasen bekend is.

Naar aanleiding van deze structuurbepalingen hebben A. F. WESTGREN en G. PHRAGMÉN het verschil tusschen verbindingen en vaste oplossingen opnieuw aan de orde gesteld. Wij zullen ons hierin aansluiten bij de volgende definities, die zij hebben opgesteld:

1° In een ideale vaste verbinding zijn de atomen, die voor de structuur gelijkwaardig zijn, ook chemisch gelijk.

2° In een ideale vaste oplossing zijn alle atomen voor de structuur gelijkwaardig¹.

In deze definities zijn grootendeels reeds samengevat de resultaten van de structuurbepalingen, die we nu zullen bespreken.

a - Gebieden van vaste oplossingen, die aansluiten bij een komponent

Meestal kan de eene komponent A tot een zeker percentage de andere komponent B in vaste oplossing opnemen. Het structuuronderzoek heeft geleerd, dat in het algemeen deze vaste oplossingen

¹ ZSIGMONDY-Festschrift, Erg. Bnd. Kolloid-Zeitschrift. Bnd. XXXVI 86, 1925. Wel hebben deze onderzoekers later minder waarde gehecht aan deze definities, omdat naar hun meening verbindingen voorkomen, die niet aan de eerste definitie voldoen, nl. Ag_3Al en Cu_5Si . Naar onze meening beschouwen zij deze phasen echter ten onrechte als verbindingen op grond alleen van hun eenvoudige atoomverhouding. A. F. WESTGREN en G. PHRAGMÉN. Transact. Far. Soc. Vol. XXV, Part 7, 379, 1929.

het kristalrooster van de komponent A hebben, waarin zonder regelmaat atomen van de komponent A zijn vervangen door atomen van de komponent B. Door deze substitutie wordt het rooster van de komponent A iets verwrongen, des te meer naarmate de beide komponenten meer verschillen. Hiermee hangt samen, dat de grens van de oplosbaarheid in het algemeen des te hooger ligt naarmate de komponenten chemisch en kristallografisch meer overeenkomen en dat een niet onderbroken gebied van vaste oplossingen vooral dan voorkomt, wanneer deze overeenkomst zeer groot is.

Wanneer de zuivere komponent A in twee modificaties voorkomt, dan gebeurt het dikwijls, dat van de vaste oplossingen van B in A de omzettingstemperatuur bij toenemende concentratie van de komponent B aanzienlijk lager wordt. Hierdoor is het dikwijls mogelijk om bij lage temperaturen deze vaste oplossingen met kristalroosters te onderzoeken, die bij de zuivere komponent alleen bij hogere temperaturen stabiel zijn. De aanwezigheid van de vreemde atomen moet men dan weliswaar op den koop toe nemen.

b - Intermediaire gebieden van vaste oplossingen

Dikwijls treden ook gebieden van vaste oplossingen op, waarvan de grenzen niet samenvallen met één van de komponenten. De atomen van beide komponenten zijn dan statistisch verdeeld over een gemeenschappelijk rooster, dat van andere structuur is dan de roosters der komponenten. Het kan voorkomen, dat bij een concentratie met eenvoudige atoomverhouding in dit rooster direct of eerst na doelmatige thermische behandeling een wetmatige rangschikking van de atomen van beide komponenten optreedt, waardoor wij zoo'n fase als verbinding moeten beschouwen.

c - Singulaire kristalsoorten

Bij deze fasen zijn steeds de atomen van beide komponenten wetmatig gerangschikt in een rooster, dat een andere structuur heeft dan de roosters der komponenten. In overeenstemming met de vroegere beschouwingen moeten de singulaire kristalsoorten dus als verbindingen worden beschouwd.

De hier geschetste ontwikkeling heeft het mogelijk gemaakt om

de vaste fasen in homogenen toestand te onderzoeken. Dergelijke onderzoeken hebben tal van nieuwe verschijnselen aan het licht gebracht, waarvan sommige door hun algemeenheid belangrijke fysieke gezichtspunten opleveren (b.v. de regel van MATTHIJSSEN). Dikwijls staat men echter bij pogingen, om dieper in de verschijnselen door te dringen, voor nog grootere moeilijkheden dan bij de zuivere metalen.

Zoo is het ook met de suprageleiding van legeringen. De in dit hoofdstuk te beschrijven metingen hebben tal van nieuwe gezichtspunten opgeleverd.

In het bijzonder wijzen zij zeer duidelijk op de uiterst belangrijke rol, die het kristalrooster bij de suprageleiding speelt.

Er zijn echter ook resultaten, die voor verdere uitwerking nevenonderzoeken vereischen, die er op gericht zullen moeten zijn om over de andere fysieke eigenschappen van de onderzochte legeringen meer gegevens te verkrijgen.

§ 2 - *Indeeling van de metingen*¹

Wij hebben het weerstandsverloop bij uiterst lage temperaturen onderzocht van verschillende legeringen met één of twee suprageleidende componenten, die in de oudere metallographische literatuur als verbindingen worden opgegeven. Op een enkele uitzondering na werden al deze legeringen door Prof. VAN AUBEL te Gent in den vorm van homogene staafjes gemaakt. Deze legeringen, die tot de verbindingen of tot de intermediaire vaste oplossingen behooren, hebben een ander kristalrooster dan hun componenten en wij verwachtten daarom de meest uitgesproken wijzigingen in het optreden van de suprageleiding. Dit bleek inderdaad het geval te zijn. Soms treedt er in het geheel geen suprageleiding meer op en in andere gevallen verandert het sprongpunt aanzienlijk. Het onderzoek van deze staafjes zullen we eerst beschrijven.

Minder sterke afwijkingen zullen wij vinden bij zwakke vaste oplossingen van niet supra-geleiders in supra-geleiders, die in het algemeen het kristalrooster van de suprageleidende component

¹ Gaarne betuig ik mijn dank aan de heeren W. H. CAPEL en J. W. BLUM voor hun hulp bij deze metingen.

hebben behouden. Van dergelijke vaste oplossingen konden wij in vele gevallen het optreden van de suprageleiding nagaan door het weerstandsverloop van eutectica na te gaan, waarin zij als eenigste suprageleidende phase aanwezig waren en beneden hun sprongpunt een suprageleidende kortsluiting van het geheele staafje vormden. Op deze wijze gelukte het zeer gemakkelijk, verzadigde vaste oplossingen te onderzoeken, die dus goed homogeen waren. De metingen van deze eutectica vormen het tweede onderdeel van dit hoofdstuk.

In het 3e gedeelte beschrijven wij het onderzoek van legeringen uit het systeem goud-bismuth, die het eerste voorbeeld waren van suprageleiders, die uit twee niet-suprageleidende elementen zijn samengesteld.

§ 3 - *Het maken van homogene vaste fasen*

Bij al deze onderzoekingen traden slechts enkele malen complicaties op door de moeilijkheid van de inhomogeniteit der onderzochte staafjes. Het werd echter meer en meer duidelijk, dat het bij verdere onderzoekingen noodig zou zijn, staafjes van uiterst homogene vaste oplossingen te onderzoeken. De moeilijkheid van het maken ligt hier in, dat het vloeistofmengsel bij het begin van kristallisatie in evenwicht is met een vaste oplossing van andere samenstelling, die dus eerst uitkristalliseert in de kernen van kristallisatie en waaromheen zich andere concentraties afzetten. Gewoonlijk maakt men deze vaste oplossingen homogeen door ze zeer langzaam te laten stollen. Daarna worden de inhomogeniteiten door herhaald walsen en wellen in kleine gelijkmatig verdeelde ruimten gebracht en tenslotte wordt de legering langen tijd tot even onder het smeltpunt verwarmd, waarbij door diffusie de laatste inhomogeniteiten moeten verdwijnen. De mechanische bewerkingen, die voor deze methode noodig zijn, brengen voor ons doel de zuiverheid te veel in gevaar.

Daarom stelde Prof. DE HAAS een ander principe voor om de inhomogeniteit in uiterst kleine gelijkmatig verdeelde ruimten aan te brengen, waarbij men nl. zeer kleine vloeistofdruppeltjes van de goede samenstelling op een afgekoeld metaalblok laat vallen, waar zij bij aankomst direct stollen, zoodat door opeenstapeling van de gestolde druppeltjes een staafje van de legering ontstaat. De inhomogeniteit is dan in alle gestolde druppeltjes even groot en kan bij de kleine afmetingen van de druppeltjes gemakkelijk door diffusie verdwijnen.

Wij brachten daartoe het metaal van de gevraagde samenstelling in een dikwandige vertikaal opgestelde glazen buis A (fig. 6), die van onderen uitliep in een nauwe opening van ongeveer 0,05 mm. diameter. Om deze buis was een tweede buis B geplaatst, die luchtledig kon worden gezogen. Ter

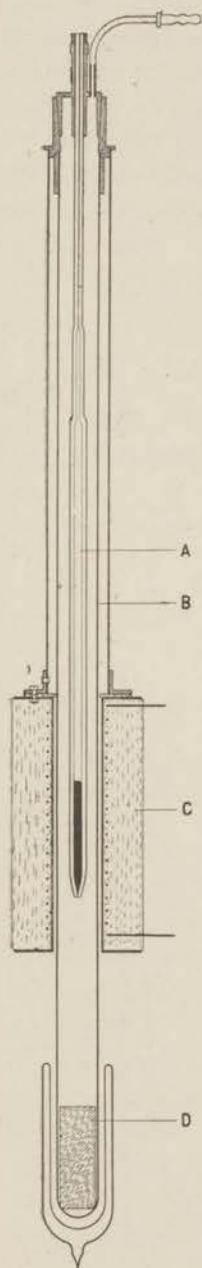


Fig. 6

hoogte van het metaalmengsel en van de nauwe opening werd om de omhullingsbuis een elektrischen weerstandsoven C gezet en in het gesloten onder-einde van de omhullingsbuis werd een koperblok D gebracht, dat met vloeibare lucht werd afgekoeld.

Wij smolten het metaalmengsel en pompten daarna de omhullingsbuis luchtledig. Het vloeibare metaal persten we dan met een druk van ongeveer 40 atmosfeer door de nauwe opening. Er vormden zich druppeltjes van enkele honderdste mm. diameter, die eerst stolden, wanneer zij op het koude koperblok of op het reeds daarop gevormde staafje kwamen.

Volgens onze ervaring is een opening van ongeveer 0.05 mm. bij een druk van 40 atmosfeer zeer geschikt. Een grootere opening geeft grootere druppels en een zoo groote metaaltoevoer, dat de druppels niet direct stollen op het koperblok. Een kleinere opening maakt bij dezen persdruk den metaaltoevoer zoo klein, dat zich onder aan de opening groote metaaldruppels verzamelen, die in hun geheel vallen.

Wij hebben deze werkwijze reeds moeten toepassen bij het maken van vaste oplossingen van bismuth in lood (Zie hoofdstuk IV). Hierbij werd het aldus verkregen homogene staafje koud tot draad gespoten. Ter controle van de methode maakten wij twee weerstanden uit verschillende stukken van zoo'n draad en bepaalden het quotiënt van den weerstand bij het kookpunt van zuurstof en van den weerstand bij 20° C. Deze quotiënten (ongeveer 0.7) liepen voor beide weerstanden minder dan 1 $\frac{\circ}{100}$ uiteen.

A — HET ONDERZOEK VAN LEGERINGEN MET EENVOUDIGE ATOOMVERHOUDING¹

§ 4 — *Onderzoek van de legeringen Cu_3Sn , Cu_4Sn , Ag_3Sn en $AuSn$*

Van het staafje Cu_3Sn bleef de weerstand in het heliumgebied constant. Wij deden nog me-

¹ Ter bekorting duiden wij deze legeringen aan met de chemische formules, waaraan hun samenstelling beantwoordt. In de oudere metallografische literatuur komen zij als verbindingen voor.

tingen met verschillende meetstroomsterkten om na te gaan, of misschien stroomgevoeligheid van den weerstand optrad. Dit bleek echter niet het geval te zijn (tabel 11, fig. 7). Daar een dergelijk gedrag bij een legering met zoo'n hoog gehalte van een suprageleider niet werd verwacht, herhaalden wij de metingen met een ander staafje. Het gedrag was hetzelfde, zoodat we deze resultaten niet behoeven op te geven.

TABEL 11 Cu_3Sn

T	T voorl.	P_{helium}	R/R_0		
			140 mA.	80 mA.	14 mA.
4.22 °K	4.20 °K	760 mm.	0.095 ^o		
3.79	3.80	500	0.094 ^o		
3.52	3.55	369	0.094 ^o		
2.81	2.89	136	0.095 ²		0.09 ^o
1.71	1.80	10.0		0.093	0.09 ¹
1.56	1.59	5.6		0.093	0.09 ⁴
1.33	1.32	1.9		0.092	0.09 ^o

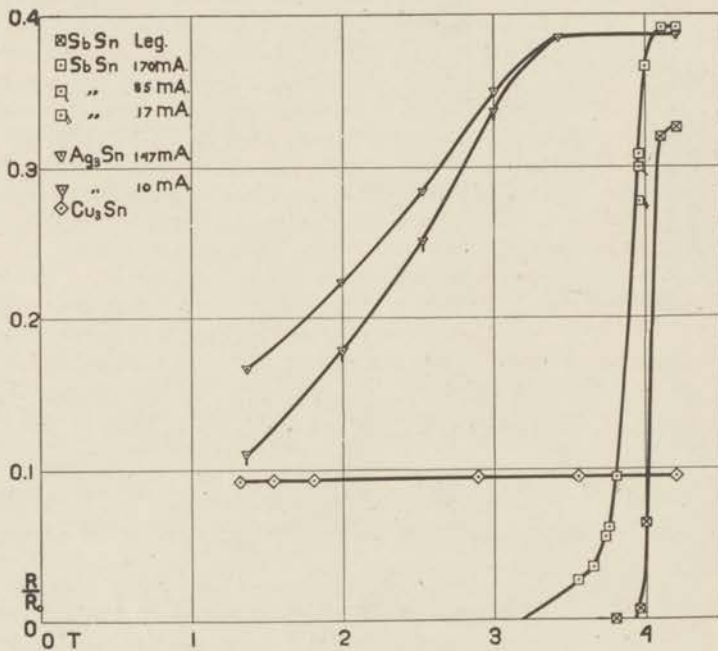


Fig. 7

De suprageleiding van het tin wordt dus in deze legering geheel verstoord.

Hetzelfde vonden wij bij de legering Cu_4Sn , waarvan ook de weerstand in het heliumgebied constant bleef (tabel 12).

TABEL 12 Cu_4Sn

T	P_{helium}	R/R_0
4.22 °K	765 mm.	0.8288
1.36	2.2	0.8288

Iets meer gecompliceerde resultaten gaf het onderzochte staafje Ag_3Sn , waarvan de weerstand beneden het sprongpunt van tin stroomgevoelig werd. Voor beide onderzochte stroomsterkten had de weerstandslijn een buigpunt (tabel 13, fig. 7).

TABEL 13 Ag_3Sn

T	T voorl.	P_{helium}	R/R_0		
			147 mA.	37 mA.	10 mA.
4.24 °K	4.22 °K	775 mm.	0.3865	0.3864	
3.38	3.42	311	0.3857		
2.92	3.00	165	0.3492		0.336
2.41	2.52	64	0.2838		0.250
1.90	1.99	17.5	0.2230		0.178
1.37	1.36	2.3	0.1668		0.111

Volgens het evenwichtsdiagram van het systeem zilver-tin is het zeer waarschijnlijk, dat in het staafje Ag_3Sn in gebieden van eutectische kristallisatie vrij tin voorkomt, dat slechts door langdurige thermische nabehandeling door diffusie verdwijnt. Inderdaad konden wij de zeer spaarzame aanwezigheid van zulke tinlaagjes in het onderzochte staafje mikroskopisch aantoonen.

In verband hiermee schrijven wij de eigenaardige weerstandslijnen van het staafje Ag_3Sn toe aan de aanwezigheid van tinlaagjes, die geen aaneengesloten pad in het staafje vormen (zie hoofdstuk I, § 4). De phase Ag_3Sn zelf wordt dus niet suprageleidend.

Eenvoudiger waren de resultaten bij de legering AuSn , waar-

van de weerstand in het heliumgebied constant bleef (tabel 14).

TABEL 14. AuSn

T	P_{helium}	R	R/R_0
4.21 °K	750 mm.	0.000072 Ω	0.039 ³
3.79	499	72	0.039 ³
3.59	401	72	0.039 ³
2.92	164	72	0.039 ³
2.48	74	73	0.039 ³
1.43	3.1	73	0.039 ³

Deze legeringen van koper, van zilver en van goud met tin, geven dus hetzelfde beeld: versterking van de suprageleiding van net tin.

Al deze legeringen hebben een geheel ander kristalrooster dan het witte tin.

De legering Cu_3Sn heeft een rooster met hexagonale dichtste bolpakking, waarvan het niet zeker is of de atomen van beide soorten er wetmatig in zijn geplaatst. Alleen J. O. LINDE heeft extra-lijnen in het röntgenogram gevonden, die hierop kunnen wijzen. Het is hem echter niet gelukt om uit deze extralijnen een mogelijke wetmatige verdeling te construeren. Volgens A. F. WESTGREN en G. PHRAGMÉN bevat de elementaire cel twee atomen en is:

$$a = 2.755 \text{ \AA} \quad , \quad c = 4.319 \text{ \AA} \quad , \quad c/a = 1,568. \quad ^1)$$

De legering Cu_4Sn heeft een kubisch in de vlakken gecentreerd rooster, waarover de atomen van beide soorten onregelmatig zijn verdeeld. Volgens A. F. WESTGREN en G. PHRAGMÉN bevat de elementaire cel 416 atomen en is

$$a = 17.91 \text{ \AA} \quad ^2)$$

De legering Ag_3Sn heeft volgens A. F. WESTGREN en G. PHRAGMÉN evenals de legering Cu_3Sn een rooster met hexagonale dichtste bolpakking, waarvan

$$a = 2.755 \text{ \AA} \quad \text{en} \quad c = 4.319 \text{ \AA} \quad ^3)$$

De verbinding AuSn heeft een hexagonaal rooster, analoog aan dat van

¹ C. E. BAIN, Chem. and Met. Eng., **28**, 65, 1923. A. F. WESTGREN en G. PHRAGMÉN, Zs. f. Metallkunde **18**, 279, 1926. W. M. JONES en E. J. EVONS, Phil. Mag. **4**, 1302, 1927. J. O. LINDE, Ann. d. Phys. **8**, 124, 1931.

² A. F. WESTGREN en G. PHRAGMÉN, l. c.

³ A. F. WESTGREN en G. PHRAGMÉN, Phil. Mag. **50**, 311, 1925

NiAs¹⁾. De gegevens over de elementaire cel laten wij hier volgen:

$a = 4.317 \text{ \AA}$	2 Au	$\left \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{array} \right.$	2 Sn	$\left \begin{array}{ccc} \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{4} \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{3}{4} \end{array} \right.$
$c = 5.496 \text{ \AA}$				
$c/a = 1.276$				

§ 5 - Onderzoek van de legeringen Sb_2Sn_3 en SbSn

Wij onderzochten van het systeem tin-antimoon twee staafjes, waarvan de samenstelling beantwoordde aan de formules Sb_2Sn_3 en SbSn .

Van het staafje Sb_2Sn_3 verdween de weerstand reeds bij 4.0° K. , dus boven het sprongpunt van zuiver tin. (Tabel 15, fig. 7).

Van het staafje SbSn begon de weerstand ook reeds af te nemen bij 4.0° K. , maar was bij 3.5° K. nog niet volkomen verdwenen. (Tabel 16, fig. 7).

Deze weerstandslijnen kunnen volledig worden geïnterpreteerd aan de hand van het evenwichtsdiagram, dat in den laatsten tijd zorgvuldig is bepaald²⁾.

In het systeem tin-antimoon komen drie gebieden van vaste oplossingen voor:

- 1° een gebied van 0 tot 8 atoomprocent antimoon.
- 2° een gebied van 40 tot 54 atoomprocent antimoon.
- 3° een gebied van 90 tot 100 atoomprocent antimoon.

De door ons onderzochte staafjes liggen dus in het intermediaire gebied van vaste oplossingen.

Een nadere beschouwing van het evenwichtsdiagram leert, dat het zeer moeilijk is om deze intermediaire fasen volkomen homogeen te maken. Zonder zorgvuldige thermische behandeling kan men er vrijwel zeker van zijn, dat ook de verzadigde tinrijke vaste oplossing in gebieden van eutectische kristallisatie zal voorkomen.

Van het staafje Sb_2Sn_3 maakten wij een etsfiguur, waarop men duidelijk de donkere laagjes van deze vaste oplossing ziet (fig. 8) en op dezelfde wijze konden wij de aanwezigheid van zulke laagjes, hoewel veel minder in aantal, in het staafje SbSn aantonen.

In verband met deze metallographische gegevens interpreteren wij de gevonden weerstandslijnen als volgt: De suprageleiding, die wij bij de staafjes hebben waargenomen is een gevolg van de kort-

¹⁾ E. A. OWEN en G. D. PRESTON, Phil. Mag. 4, 133, 1927

²⁾ W. BRONIEWSKI en L. SLIWOWSKI, C. R. Paris, 186, 1615, 1928

sluiting van den weerstand der staafjes door de tinrijke vaste oplossing, die bij 4.0° K. suprageleidend wordt.

Het gemakkelijkst komt deze kortsluiting tot stand bij het staafje Sb_2Sn_3 , dat aan de tinrijke grens van het intermediaire gebied van vaste oplossingen ligt, en waar dus de tinrijke vaste oplossing het meest in voorkomt. Moeilijker komt de kortsluiting tot stand in het staafje $SbSn$, waarin de tinrijke vaste oplossing veel minder voorkomt. Daarom neemt van dit staafje de weerstand wel af bij 4.0° K. maar de volledige kortsluiting kan eerst bij veel lagere temperatuur optreden. In

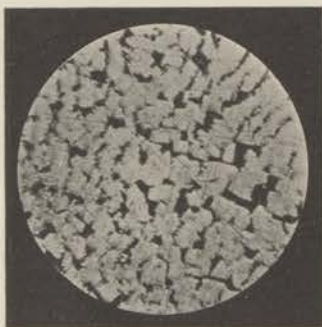


Fig. 8.

verband met hun spaarzame aanwezigheid zullen bij de volledige kortsluiting sommige tinrijke laagjes n.l. een zwaren stroom moeten dragen, en dit kan dus pas bij die temperatuur gebeuren, waarbij de magnetische drempelwaarde grooter wordt dan het magneetveld van dien stroom in deze laagjes (Hoofdstuk I, § 4).

Om deze interpretatie te toetsen hebben wij het staafje $SbSn$ 500 uur op 300° C. verhit gehouden om door diffusie de tinrijke laagjes te laten verdwijnen. Inderdaad vonden wij dat na deze behandeling het staafje bij 2° K. nog zijn normalen weerstand had.

Wij komen dus tot de volgende conclusie:

1° De vaste oplossing van 8 atoomprocent antimoon wordt bij 4.0° K. suprageleidend. De substitutie van tinatomen door antimoonatomen in het rooster van wit tin bevordert dus het optreden van de suprageleiding.

2° De intermediaire vaste oplossingen worden niet of eerst bij veel lagere temperatuur suprageleidend.

Het kristalrooster van de intermediaire fasen is onderzocht door Atomi OSAWA. De atomen zijn zonder verdere regelmaat geplaatst in een enkel-

voudig kubisch rooster waarvan a varieert tusschen 3.052 en 3.061 Å in het intermediaire gebied. ¹⁾

TABEL 15 Sb_2Sn_3

T	T voorl.	P _{helium}	R/R ₀
4.22 °K	4.20 °K	760 mm.	0.3257
4.12	4.10	689	0.3196
4.01	4.00	622	0.0637
3.96	3.95	589	0.0062
3.79	3.80	500	0.0000

TABEL 16 $SbSn$

T	T voorl.	P _{helium}	R/R ₀		
			170 mA.	85 mA.	17 mA.
4.22 °K	4.20 °K	760 mm.	0.3917		
4.12	4.10	689	0.3911		
4.01	4.00	622	0.3672		
3.96	3.95	589	0.3080	0.2995	0.277
3.79	3.80	500	0.0927		
3.74	3.75	473	0.0616		
3.72	3.73	463	0.0537		
3.63	3.65	421	0.0349		
3.52	3.55	369	0.0261		

§ 6 – Onderzoek van de legeringen Bi_5Tl_3 en Sb_2Tl_7

Van deze legeringen verdween de weerstand reeds boven het kookpunt van helium. Dit resultaat was zoo verrassend, dat wij aan den invloed van een eventueele loodverontreiniging dachten. Een controlemeting met een ander staafje Bi_5Tl_3 , dat van nog zuiverder bismuth was gemaakt, vertoonde echter hetzelfde gedrag. Bovendien wezen de metingen van de magnetische verstoring er op, dat het hooge sprongpunt een eigenschap van deze legering is (zie hoofdstuk IV). Het sprongpunt bleek bij deze metingen ongeveer 6.5° K. te zijn. In overeenstemming hiermee vonden J. C. MAC LENNAN, J. F. ALLAN en J. O. WILHELM door directe weerstandsmetingen voor het sprongpunt van de legering Bi_5Tl_3 6.4°K. ²

¹ Nature, 124, 14, 1929.

² Transact. Royal Soc. of Canada, Third Series, Vol. XXIV, Sect. III, 1930

Daar zuiver thallium bij 2.37° K. suprageleidend wordt, treedt bij beide legeringen een enorme sprongpuntsverhoging op, die wij in de eerste plaats toeschrijven aan de verandering van kristalrooster. In verband hiermee komen wij tot de conclusie, dat het kristalrooster van zuiver thallium bij lage temperaturen (α -thallium) relatief ongunstig is voor het optreden van de suprageleiding.

De kristalroosters van de legeringen Bi_5Tl_3 en Sb_2Tl_7 komen nl. zeer sterk overeen.

GOLDSCHMIDT heeft gevonden dat van de verbinding BiTl het rooster van het CsCl -type is ¹). Deze verbinding BiTl ligt met de door ons onderzochte legering Bi_5Tl_3 in één gebied van vaste oplossingen, zoodat wij mogen aannemen, dat de legering Bi_5Tl_3 een in de ruimte gecentreerd kubisch rooster heeft.

Van de legering Sb_2Tl_7 is het rooster onderzocht door E. PERSSON en A. F. WESTGREN. Zij vonden een gecompliceerd kubisch rooster waarvan zij het waarschijnlijk achten, dat het zeer weinig verschilt van een enkelvoudig in de ruimte gecentreerd kubisch rooster. De elementaire cel bevat 54 atomen. $a = 11.59 \text{ \AA}$. ²)

§ 7 – Onderzoek van de legeringen Hg_5Tl_2 en PbTl_2

Deze legeringen van twee suprageleidende componenten werden beiden suprageleidend en hadden het sprongpunt tusschen die van de componenten in. De resultaten zijn samengevat in de tabellen 17 en 18.

TABEL 17 Hg_5Tl_2

T	P_{helium}	R
4.22 °K	760 mm.	0.01452 Ω
4.10	673	0.01451
4.05	648	0.01450
4.01	622	0.01449
3.97	599	0.01446
3.88	548	0.01229
3.84	524	0.00071
3.82	514	0

¹ V. M. GOLDSCHMIDT, Akademi Oslo, I Matem. Naturvid. Klasse, 26 No.2.

² E. PERSSON en A. F. WESTGREN, Zs. f. phys. Chem., 136, 208, 1928

TABEL 18 PbTl₂

T	P _{helium}	R	R/R ₀
20.40 °K		0.001007 Ω	0.575
18.05		1002	0.572
16.13		996	0.569
14.16		992	0.567
4.24	778 mm.	935	0.534
4.20	747	931	0.532
4.14	699	931	0.532
4.11	679	930	0.531
4.09	670	618	0.353
4.09	667	116	0.066 ²
4.05	647	0	

Onderzoekingen van E. MAC MILLAN en L. PAULING, van V. M. GOLDSCHMIDT en van F. HALLA en R. STAUFER hebben geleerd, dat in de legering Pb Tl₂ de atomen van beide soorten zonder verdere regelmaat zijn geplaatst in een in de vlakken gecentreerd kubisch rooster, waarvan $a = 4.871 \text{ \AA}$ (Bij het in de vlakken gecentreerde kubische rooster van zuiver lood is $a = 4.941 \text{ \AA}$)¹

Van het systeem kwik-thallium zijn ons geen structuurbepalingen bekend.

B — ONDERZOEK VAN VASTE OPLOSSINGEN VAN EEN NIET-SUPRAGELEIDEND IN EEN SUPRAGELEIDEND METAAL

§ 8 — *Het onderzoek van eutectica*

Wij onderzochten het weerstandsverloop van de eutectica van de systemen Sn-Bi, Sn-Zn, Sn-Cd, Tl-Cd, Tl-Ag en Tl-Au.

Al deze eutectica zijn opgebouwd uit een vaste oplossing van de suprageleidende in de niet-suprageleidende component en een vaste oplossing van de niet suprageleidende in de suprageleidende component.

De eerste vaste oplossing heeft in het algemeen het rooster van de niet-suprageleidende component, waarin atomen van deze component zijn vervangen door die van de suprageleidende

¹ E. MAC MILLAN en L. PAULING, Journ. Am. Chem. Soc. **49**, 666, 1927. V. M. GOLDSCHMIDT, Zs. f. physik. Chem. **133**, 397, 1928. F. HALLA en R. STAUFER, Zs. f. Kristallographie, **67**, 440, 1928 en **68**, 299, 1928.

komponent. Wij verwachtten, ook door de resultaten van de onderzoekingen van intermediaire fasen, dat deze vaste oplossingen niet of eerst bij veel lagere temperaturen suprageleidend zouden worden.

De andere vaste oplossing heeft in het algemeen het rooster van de suprageleidende komponent, waarin atomen van deze komponent zijn vervangen door die van de niet-suprageleidende komponent. In verband hiermee verwachtten wij, dat deze vaste oplossingen in gedrag weinig zouden verschillen van de zuivere suprageleiders. Inderdaad werden onze verwachtingen over het gedrag dezer vaste oplossingen bewaarheid.

De laagjes van de suprageleidende vaste oplossing vormen een aaneengesloten pad in het staafje van het eutecticum en maken dus beneden het sprongpunt een suprageleidende kortsluiting van het geheele staafje. Door het weerstandsverloop van het eutecticum te meten, gaat men dus na het optreden van de suprageleiding in de vaste oplossing van de niet suprageleidende in de suprageleidende komponent.

Deze vaste oplossing is in het eutecticum verzadigd en daardoor zeer homogeen. Daar het maken van eutectica geen moeilijkheden biedt, is deze meetmethode voor het verkrijgen van een overzicht van het gedrag van vaste oplossingen zeer vlug en doelmatig.

§ 9 - *Onderzoek van het systeem tin-bismuth*

We willen deze meetmethode illustreeren met het voorbeeld van het systeem tin-bismuth. Het eutecticum bevat 42% tin en is opgebouwd uit een vaste oplossing van 1½% tin in bismuth en een vaste oplossing van bismuth in tin, waarvan het percentage verschillend wordt opgegeven. Volgens de laatste bepalingen is het 15%¹.

Wij onderzochten een staafje van het eutecticum, dat van tin „KAHLBAUM" en van bismuth van JOHNSON MATTHEY & Co. LTD.

¹ W. v. LEPKOWSKI, Zs. anorg. Chem. **59**, 287, 1908.

A. BUCHER, Zs. aJorg. Chem. **98**, 117, 1916.

A. STOFFEL, „ „ „ **53**, 148, 1907.

A. W. KAPP, Diss. Königsbergen 1901.

HIKOZO ENDO, Science Reports of the Tohoku Imperial University, First series Vol. **14**, 1925, 479

(Londen) was gemaakt. De resultaten van de weerstandsmetingen vindt men in tabel 19. In fig. 9 is het verloop van den weerstand gedeeld door den weerstand bij het kookpunt van helium ($R/R_{4.2^\circ K}$) weergegeven. Ter vergelijking is ook het verloop van deze waarde voor zuiver tin uitgezet volgens de metingen van W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES¹.

De thermische overgangslijn ligt 0.07° hoger dan die van zuiver tin. Het temperatuurgebied, waarin de weerstand verdwijnt, is 0.07° . Bij zuiver tin is het 0.04° .

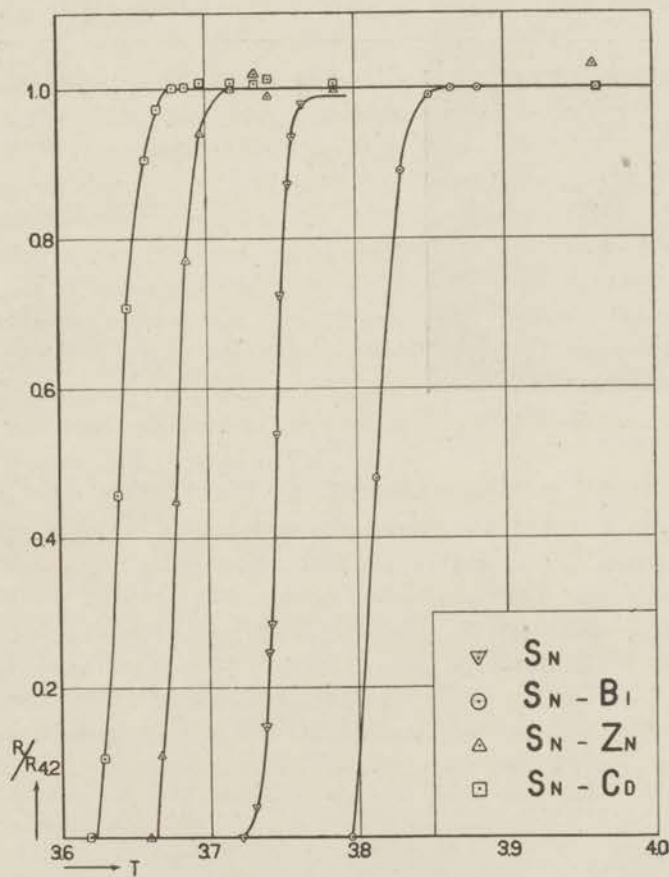


Fig. 9

¹ Leiden Comm. 181.

TABEL 19 Sn-Bi (eut.)

T	T voorl.	P _{helium}	R/R ₀	R/R _{4.2°K}	
4.25°K	4.23°K	785 mm.	0.147	1.00	meetstroom 200 mA.
4.17	4.15	723	0.147 ^s	1.00	" 200 "
3.97	3.96	598	0.147 ^s	1.00	" 200 "
3.88	3.88	548	0.147	1.00	" 200 "
3.86	3.86	538	0.147	1.00	" 200 "
3.85	3.85	529	0.146	0.99	" 200 "
3.83	3.83	518	0.132	0.89	" 200 "
3.81	3.81	508	0.071	0.48	" 200 "
3.78	3.79	497	0	0	" 200 "



Fig. 10. Sn-Bi (eut.)

In fig. 9 geven wij een etsfiguur van dit eutecticum. Duidelijk ziet men, dat de laagjes van de tinrijke vaste oplossing (donker) en van de bismuthrijke vaste oplossing (licht) naast elkaar in het eutecticum voorkomen.

Om nu te verifiëren, dat de gevonden thermische overgangslijn het optreden van de suprageleiding in de vaste oplossing van bismuth in tin weergeeft, onderzochten we nog 4 andere legeringen, die we uit tin

„KAHLBAUM” en bismuth van ADAM HILGER LTD. door gewone afkoeling van het vloeibare mengsel maakten. Deze legeringen bevatten 88%, 1%, ½% en ¼% tin.

De legering met 88% tin zal hoofdzakelijk hebben bestaan uit een vaste oplossing van bismuth in tin; waarschijnlijk zijn door de wijze van afkoeling ook op enkele plaatsen laagjes van de vaste oplossing van tin in bismuth gevormd. In overeenstemming met de verwachting werd deze legering suprageleidend bij dezelfde temperatuur als het eutecticum. (Tabel 20).

TABEL 20 Sn-Bi (88% Sn)

T	P _{helium}	R
4.22 °K	760 mm.	0.000155 Ω
3.88	548	0.000124
3.84	523	0.000001

De legeringen met 1%, $\frac{1}{2}$ % en $\frac{1}{4}$ % tin zullen hoofdzakelijk hebben bestaan uit een vaste oplossing van tin in bismuth en door de vlugge afkoeling zullen ook enkele laagjes van de vaste oplossing van bismuth in tin zijn gevormd. Dit wordt bevestigd door de etsfiguur, die wij hebben gemaakt van een vlug afgekoelde legering van 2% tin in bismuth (fig. 11). Hierin ziet men duidelijk de gebieden van eutectische kristallisatie, waar de donkere tinrijke vaste oplossing voorkomt. De resultaten van de weerstandsmetingen vindt men in tabel 21.



Fig. 11. Sn-Bi (2% Sn)

TABEL 21 Sn-Bi (1%, $\frac{1}{2}$ % en $\frac{1}{4}$ % Sn)

T	P _{helium}	1 % Sn R	$\frac{1}{2}$ % Sn R	$\frac{1}{4}$ % Sn R
4.24 °K	776 mm.	0.000734 Ω	0.000480 Ω	0.000505 Ω
3.88	548	579	453	499
3.79	498	433	440	494
3.68	448	395	443	493
3.58	399	393	443	492
3.48	351	392	443	493
3.05	200	389	443	493
2.30	50.5	387	443	492
1.42	3.0	385	442	492

Het verloop van den weerstand heeft bij deze drie legeringen hetzelfde karakter. Bij het sprongpunt van het eutecticum trad een kleine weerstandsvermindering op. Daarna bleef de weerstand constant tot de laagste temperatuur, waarbij gemeten is. Het is duidelijk, dat de weerstandsvermindering moet worden toegeschreven aan gedeeltelijke kortsluiting door het suprageleidend worden van de laagjes van de vaste oplossing van bismuth in tin. In overeenstemming hiermee is de weerstandsvermindering relatief het grootst in het staafje met 1% tin, waarin deze laagjes het meest zullen voorkomen, en relatief het kleinst in het staafje met $\frac{1}{4}$ % tin. (Zie hoofdstuk I, § 4).

Deze metingen leeren ons dus, dat de vaste oplossing van 15% bismuth in tin suprageleidend wordt bij dezelfde temperatuur als het eutecticum en dat vaste oplossingen van tin in bismuth niet suprageleidend worden. Hiermede is dus bewezen, dat de weerstandslijn van het eutecticum het optreden van de suprageleiding in de vaste oplossing van bismuth in tin aangeeft.

De aanwezigheid van het bismuth in het tin bevordert dus het optreden van de suprageleiding.

§ 10 - Onderzoek van het eutecticum van tin en zink

Het onderzochte staafje bevatte 90% tin „KAHLBAUM" en zink „KAHLBAUM". Volgens sommige bepalingen van het smeltpuntsdiagram is dit eutecticum opgebouwd uit de zuivere componenten. Volgens TAMMANN is in het tin 1% zink opgelost¹. Ook onze metingen maken het waarschijnlijk, dat een klein percentage zink in het tin oplost.

In het eutecticum hebben wij dus het optreden van de suprageleiding bepaald van de vaste oplossing van zink en tin.

De resultaten vindt men in tabel 22. Het verloop van de waarde $R/R_{4,2^{\circ}\text{K}}$ is ook aangegeven in fig. 9. De thermische overgangslijn ligt 0.06° lager dan die van zuiver tin en valt in een temperatuurgebied van 0.06° .

TABEL 22 Sn-Zn (eut.)

T	T voorl.	P _{helium}	R/R ₀	R/R _{24.°K}	
4.25°K	4.23°K	785 mm.	0.0093	0.99	meetstroom 200 mA.
3.97	3.96	596	0.0097	1.03	„ 200 „
3.77	3.79	492	0.0094	1.00	„ 200 „
3.72	3.74	468	0.0093	0.99	„ 200 „
3.71	3.73	463	0.0096	1.02	„ 200 „
3.70	3.72	454	0.0094	1.00	„ 200 „
3.68	3.70	443	0.0088	0.94	„ 200 „
3.67	3.69	438	0.0072	0.77	„ 200 „
3.66	3.68	434	0.0042	0.45	„ 200 „
„	„	„	0.0025	0.27	„ 100 „
3.65	3.67	428	0.0010	0.11	„ 200 „
3.64	3.66	424	0	0	„ 200 „

¹ G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie, 1923.

Er treedt dus een sprongpuntsverlaging op. Deze kan niet worden toegeschreven aan magnetische verstoring door het magneetveld van den meetstroom. Dit magneetveld was n.l. bij het onderzoek van de legering van dezelfde orde van grootte als bij het onderzoek van het zuivere tin. Bovendien weerspreken de metingen met verschillende meetstroomsterkten deze onderstelling.

Het optreden van de suprageleiding van het tin wordt dus door de aanwezigheid van het zink bemoeilijkt.

§ 11 – *Onderzoek van het eutecticum van tin en cadmium*

Het onderzochte staafje was gemaakt van tin „KAHLBAUM” en bevatte 71.9% tin.

Ook hier zijn de meeningen over de finesses van het smeltpuntdiagram verdeeld. Voor ons doel is het echter voldoende te weten, dat het eutecticum is opgebouwd uit cadmium, waarin geen of zeer weinig tin is opgelost en uit een vaste oplossing van enkele procenten cadmium en tin¹. Van deze vaste oplossing hebben wij

TABEL 23 Sn-Cd (eut.)

T	T voorl.	P _{helium}	R/R ₀	R/R _{4.2°K}	
4.25°K	4.23°K	785 mm.	0.0444	1.000	meetstroom 200 mA.
3.97	3.96	596	0.0444	1.000	„ 200 „
3.77	3.79	492	0.0448	1.008	„ 200 „
3.72	3.74	468	0.0449	1.012	„ 200 „
3.71	3.73	463	0.0447	1.006	„ 200 „
3.70	3.72	454	0.0448	1.008	„ 200 „
3.68	3.70	443	0.0447	1.006	„ 200 „
3.67	3.69	438	0.0445	1.002	„ 200 „
3.66	3.68	434	0.0444	1.000	„ 200 „
„	„	„	0.0440	0.990	„ 100 „
3.65	3.67	428	0.0432	0.972	„ 200 „
3.64	3.66	424	0.0403	0.907	„ 200 „
3.63	3.65	417	0.0315	0.708	„ 200 „
3.62	3.64	414	0.0203	0.458	„ 200 „
„	„	„	0.0160	0.361	„ 100 „
3.60	3.63	408	0.0047	0.107	„ 200 „
3.59	3.62	403	0	0	„ 200 „

¹ A. BUCHER, Zs. anorg. Chem. **98**, 106, 1916.

G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie, 1923.

dus het optreden van de suprageleiding in het eutecticum nagegaan. De resultaten vindt men in tabel 23. Het verloop van de waarde $R/R_{4,2^\circ\text{K}}$ is ook weergegeven in fig. 9.

De thermische overgangslijn ligt in een temperatuurgebied van 0.05° en is 0.10° ten opzichte van die van zuiver tin verschoven naar de lage temperaturen. Ook hier kan de sprongpuntsverlaging niet aan te zware meetstroomen worden toegeschreven.

Het optreden van de suprageleiding van het tin wordt dus door de aanwezigheid van het cadmium bemoeilijkt.

§ 12 - Onderzoek van het eutecticum van thallium en cadmium

Voor de samenstelling was thallium van KAHLBAUM en cadmium „KAHLBAUM” gebruikt. Het staafje bevatte 81.7% thallium. Voor zoover bekend, bestaat het eutecticum uit metallografisch zuiver cadmium en een vaste oplossing van cadmium in thallium, waarvan de concentratie niet goed bekend is¹. Van deze vaste oplossing hebben we dus het optreden van de suprageleiding nagegaan. De resultaten zijn opgegeven in tabel 24. Het verloop van de waarde $R/R_{4,2^\circ\text{K}}$ is weergegeven in fig. 12, waarin ter vergelijking ook het verloop van deze waarde voor zuiver thallium is aangegeven².

De thermische overgangslijn valt in een temperatuurgebied van 0.06° en ligt 0.06° hoger dan die van zuiver thallium.

Het optreden van de suprageleiding wordt

TABEL 24 Tl-Cd (eut.)

T	T _{voorl.}	P _{helium}	R/R ₀	R/R _{4,2°K}	
4.25°K	4.23°K	785 mm.	0.0656	1.000	meetstroom 200 mA.
3.04	3.11	198	0.0660	1.007	„ 200 „
2.48	2.58	73.7	0.0659	1.005	„ 200 „
2.45	2.55	69.5	0.0588	0.897	„ 200 „
2.43	2.53	66.4	0.0122	0.187	„ 200 „
2.41	2.51	64.6	0.0013	0.020	„ 200 „
2.40	2.50	62.6	0	0	„ 200 „

¹ KURNAKOW and PUSCHIN, Zs. anorg. Chemie 30, 106, 1902.

G. TAMMANN, loc. cit.

² H. KAMERLINGH ONNES en W. TUYN. Leiden Comm. 160a.

dus door de aanwezigheid van het cadmium in het thallium vergemakkelijkt.

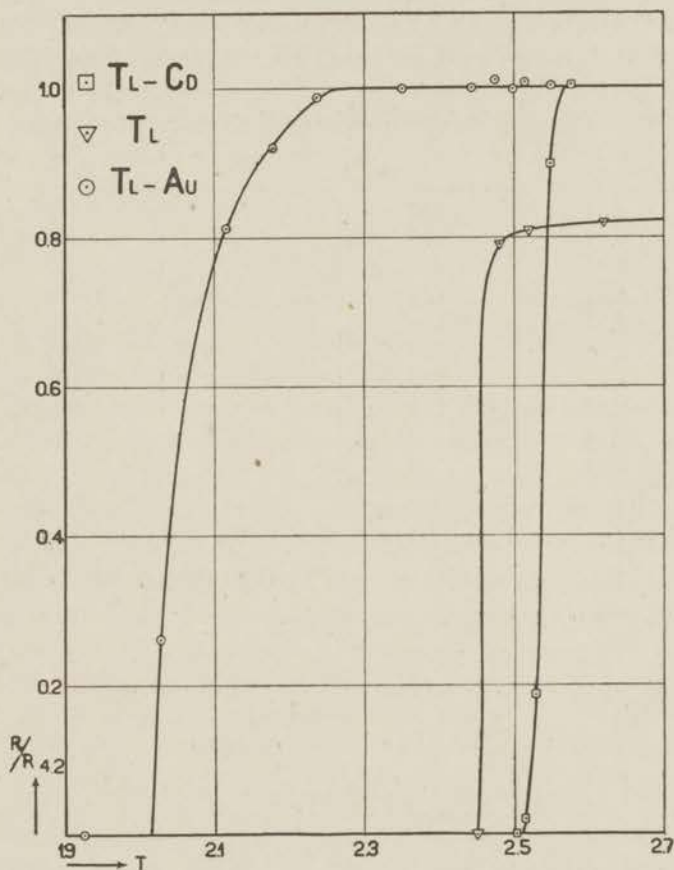


Fig. 12

§ 13 - Onderzoek van het eutecticum van thallium en zilver

Het staafje bevatte 3% zilver van HERAEUS en thallium van KAHLBAUM. Volgens het smeltpuntsdiagram bestaat het eutecticum uit zilverhoudend thallium en uit een vaste oplossing van thallium en zilver¹. We hebben hier dus het optreden van de suprage-

¹ PETRENKO, Zs. f. anorg. Chemie 50, 133, 1906.

leiding in het zilverhoudende thallium onderzocht. De resultaten zijn samengevat in tabel 25.

De vaste oplossing van zilver in thallium wordt suprageleidend tusschen 2.70°K . en 2.65°K . dus 0.3° hooger dan zuiver thallium.

TABEL 25 Tl-Ag (eut.)

T	P _{helium}	R	R/R ₀
4.21 °K	750 mm.	0.000133 Ω	0.161
3.77	499	132	0.160
3.61	401	132	0.160
2.92	164	131	0.158
2.77	129	132	0.160
2.73	119	131	0.158
2.71	115	132	0.160
2.70	113	132	0.160
2.68	108	113	0.137
2.65	104	0	0

§ 14 – Onderzoek van het eutecticum van thallium en goud

Het onderzochte staafje bevatte 73.0% thallium van KAHLBAUM en goud van HERAEUS. Volgens LEVIN komen in het eutecticum de zuivere componenten naast elkaar voor. Volgens TAMMANN treedt zuiver goud en een vaste oplossing van goud in thallium op, waar-

TABEL 26 Tl-Au (eut.)

T	T _{voorl.}	P _{helium}	R/R ₀	R/R _{4.2°K}	
4.25°K	4.23°K	785 mm.	0.0305	1.000	meetstroom 200 mA.
3.04	3.11	198	0.0308	1.011	„ 200 „
2.45	2.55	69.5	0.0306	1.004	„ 200 „
2.41	2.51	64.6	0.0307	1.008	„ 200 „
2.40	2.50	62.6	0.0305	1.000	„ 200 „
2.37	2.47	59.1	0.0308	1.011	„ 200 „
2.34	2.44	55.0	0.0305	1.000	„ 200 „
2.24	2.35	44.4	0.0305	1.000	„ 200 „
2.12	2.24	33.7	0.0301	0.988	„ 200 „
2.06	2.18	28.8	0.0280	0.920	„ 200 „
2.00	2.12	24.4	0.0248	0.812	„ 200 „
1.93	2.03	19.2	0.0079	0.261	„ 200 „
1.83	1.93	14.6	0	0	„ 200 „

van de concentratie laag, doch niet met zekerheid bekend is¹. De resultaten van de metingen vindt men in tabel 26 en in fig. 12. In tegenstelling met de andere eutectica verdwijnt de weerstand hier in een groot temperatuurgebied (0.3°), dat ten opzichte van zuiver thallium ongeveer 0.4° naar de lage temperaturen is verschoven. Deze abnormale verschijnselen maken het wel wenschelijk, dit systeem nader te onderzoeken.

C — ONDERZOEK VAN HET SYSTEEM GOUD-BISMUTH

§ 15 - *Inleiding*

Op voorstel van Prof. DE HAAS werd het onderzoek uitgestrekt tot het systeem goud-bismuth. Het leek hem mogelijk, dat door het combineeren van deze metalen een suprageleidende legering zou kunnen ontstaan, ofschoon beide componenten tot de niet-suprageleiders behooren. Bij het uitkiezen van deze componenten heeft ook hun plaats in het periodiek systeem een rol gespeeld, waarin goud voor kwik en bismuth achter lood staat. Zij sluiten dus de groep suprageleiders kwik-thallium-lood aan weerskanten in.

§ 16 - *Onderzoek van den weerstand Au-Bi-I*

We onderzochten eerst een staafje van het eutecticum, dat door Prof. VAN AUBEL was gemaakt van goud van HERAEUS en van bismuth van JOHNSON MATTHEY & CO. LTD. Het staafje bevatte 17.9% goud. Voor de weerstandsmetingen laschten wij vier koperdraden aan het staafje, zoodat het gebruik van soldeer geheel werd vermeden.

De resultaten van de metingen met dezen weerstand Au-Bi-I zijn opgegeven in tabel 27. In fig. 13 is het verloop van de waarde R/R_0 weergegeven.

Tusschen 2.06° K. en 1.94° K. werd het staafje suprageleidend.

¹ M. LEVIN, Zs. anorg. Chemie **45**, 34, 1905.
G. TAMMANN, loc. cit.

TABEL 27 Au-Bi-I

T	T _{voorl.}	P _{helium}	R/R ₀	i in mA.	Datum
4.21 °K	4.20 °K	756 mm.	0.7469	28	11 December 1928
3.29	3.34	278	0.7472	28	"
1.90	2.00	17.7	0.0000	28	"
2.55	2.65	85.8	0.7442	10	"
2.41	2.51	63.5	0.7451	10	"
2.29	2.40	49.6	0.7451	10	"
2.15	2.27	36.1	0.7451	10	"
2.01	2.13	25.4	0.4808	10	"
2.00	2.12	24.5	0.1126	10	"
1.99	2.10	23.4	0.0409	10	"
1.98	2.09	22.6	0.0181	10	"
1.94	2.04	19.9	0.0000	10	"
4.23	4.21	765	0.7453	12	20 December 1928
2.92	3.00	164	0.7450	12	"
2.38	2.49	61.1	0.7441	12	"
2.06	2.18	28.7	0.7410	12	"
2.02	2.14	25.7	0.6657	12	"
2.00	2.12	24.3	0.2673	12	"
"	"	"	0.4960	93	"
1.99	2.09	22.9	0.0350	12	"
"	"	"	0.0802	93	"
1.95	2.06	20.8	0.0086	12	"
"	"	"	0.0130	93	"

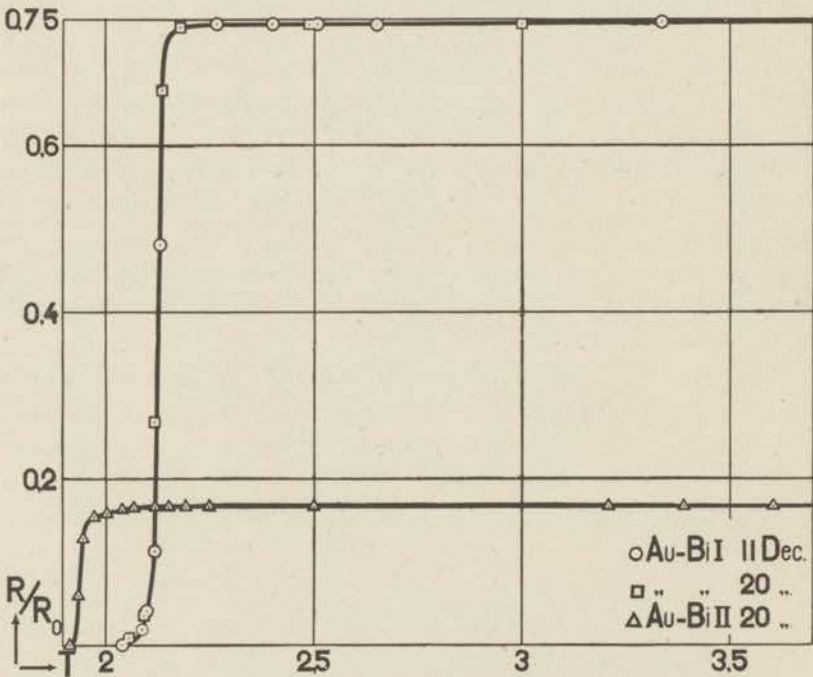


Fig. 13

§ 16 – *Onderzoek van den weerstand Au-Bi-II*

Nadat was vastgesteld, dat de weerstand Au-Bi-I suprageleidend werd, moest allereerst worden onderzocht, of dit misschien het gevolg was van een suprageleidende verontreiniging. Daartoe herhaalden wij de metingen met een staafje van het eutecticum en onderzochten tevens de zuivere metalen, waarvan dit eutecticum was gemaakt, n.l. goud van HERAEUS, ons door Dr. MICHELS bereidwillig afgestaan en bismuth van ADAM HILGER LTD. Het bismuth was het onzuiverst. Chemisch kon een spoor zilver worden aangetoond, spectrographisch een spoor koper en een spoor lood. Van koper waren de spectraallijnen 3273.967 en 3247.550, die het laatst verdwijnen, in het boogspectrum slechts zeer zwak en van lood waren de spectraallijnen 4057.84, 3683.47, 3639.53, 2833.06 en 2614.20 ook slechts zeer zwak waar te nemen. (Golflengten volgens HASBACH).

Van het eutecticum goten wij een staafje, waaraan we ook vier koperdraden laschten. De metingen van den aldus verkregen weerstand Au-Bi-II geven we op in tabel 28. Het verloop van de waarde

TABEL 28 Au-Bi-II

T	T voorl.	P _{helium}	R/R ₀	meetstroom in mA.	Datum
4.24 °K	4.22 °K	775 mm.	0.1665	12	20 Desember 1928
3.58	3.61	397	0.1665	12	"
3.35	3.39	299	0.1664	12	"
3.14	3.21	230	0.1663	12	"
2.39	2.50	62	0.1659	12	"
2.13	2.25	34.5	0.1660	12	"
2.07	2.19	29.7	0.1659	12	"
2.03	2.15	26.9	0.1659	12	"
2.00	2.12	24.6	0.1657	12	"
1.96	2.07	21.5	0.1640	12	"
1.94	2.04	19.9	0.1623	12	"
1.91	2.00	18.2	0.1575	12	"
1.88	1.97	16.5	0.1541	12	"
1.83	1.92	14.1	0.0000	12	"
"	"	"	0.0000 ⁵	92	"
1.85	1.95	15.3	0.1279	12	"
1.84	1.94	15.0	0.0590	12	"
"	"	"	0.1047	92	"

R/R_0 is ook weergegeven in fig. 13. Van het bismuth maakten we op precies dezelfde manier den weerstand Bi-2-'28, waarvan in tabel 29 de weerstandsmetingen zijn opgegeven. Van het goud maakten we den weerstand Au-1-'28, waarvan we in tabel 30 de weerstandsmetingen opgeven.

De weerstand Au-Bi-II werd suprageleidend tusschen 1.94°K . en 1.83°K .; de weerstanden Bi-2-28 en Au-1-'28 werden niet suprageleidend.

TABEL 29 Bi-2-'28

T	T _{voorl.}	P _{helium}	R/R_0	i in mA.	Datum
4.23 °K	4.21 °K	765 mm.	0.1234	12	20 December 1928
2.92	3.00	164	0.1228	12	"
2.38	2.49	61	0.1225	12	"
1.95	2.06	20.8	0.1224	12	"
1.44	1.43	3.3	0.1221	12	"
1.31	1.29	1.6	0.1220	12	"

TABEL 30 Au-1-'28

T	T _{voorl.}	P _{helium}	R/R_0	i in mA.	Datum
4.24 °K	4.22 °K	775 mm.	0.006765	12	20 December 1928
2.66	2.75	105	0.006818	12	"
2.39	2.50	62	0.006828	12	"
1.25	1.23	1.1	0.006924	12	"

§ 17 – Bespreking van de resultaten

We willen hier eerst de resultaten bespreken van de metingen met de weerstanden Au-Bi-II, Au-1-'28 en Bi-2-'28.

Is het mogelijk, dat de weerstanden Au-1-'28 en Bi-2-'28 hun normalen weerstand behouden, ondanks de aanwezigheid van zeer kleine suprageleidende verontreinigingen? Wanneer deze verontreinigingen zich in vaste oplossing bevinden, is het zeer goed mogelijk en zelfs waarschijnlijk, dat de weerstandslijn normaal blijft. Bij het systeem tin-bismuth hebben we daarvan voorbeelden ontmoet.

Kunnen deze verontreinigingen dan toch de legering suprageleidend maken? Wanneer de verontreinigingen zich in de fasen van de legering ook in vaste oplossing bevinden, is dit zeer onwaar-

schijnlijk. Wanneer ze echter in de fasen van de legering onoplosbaar zijn, zullen ze zich in uiterst dunne sterk geconcentreerde lagen tusschen de kristallieten afzetten en dan moeten we de verschijnselen verwachten, die we in hoofdstuk I, § 4 reeds hebben aangegeven en die we bij onze proeven al enkele malen hebben ontmoet. Beneden het sprongpunt van de verontreiniging verdwijnt de weerstand dan geheel of gedeeltelijk in een groot temperatuurgebied, dat sterk van den meetstroom afhankelijk is.

Dergelijke verschijnselen hebben wij bij den weerstand Au-Bi-II juist niet gevonden. De weerstand verdween in een temperatuurgebied van 0.10° , wat voor een eutecticum niet groot is. Bovendien was dit temperatuurgebied op normale wijze afhankelijk van de meetstroomsterkte en vertoonde de weerstandslijn geen enkelen samenhang met het sprongpunt van eenigen anderen suprageleider.

Deze overwegingen maakten het dus waarschijnlijk, dat het optreden van de suprageleiding een gevolg is van het legeren van goud en bismuth.

Toch hebben verontreinigingen een merkbaren invloed, zooals uit onderlinge vergelijking van de resultaten van de weerstanden Au-Bi-I en Au-Bi-II blijkt. Van Au-Bi-I is de restweerstand bijna vijf maal zoo groot als van Au-Bi-II. Zooals bij spectroscopisch onderzoek bleek, is dit grootendeels toe te schrijven aan een iets grootere loodverontreiniging in Au-Bi-I. Deze grootere loodverontreiniging heeft tot gevolg gehad, dat het sprongpunt van Au-Bi-I ongeveer 0.10° hooger ligt dan van Au-Bi-II. Maar ook van den onzuiveren weerstand Au-Bi-I was het temperatuurgebied, waarin de weerstand verdween, ongeveer 0.10° , en op normale manier afhankelijk van de meetstroomsterkte. Hieruit volgt naar onze meening, dat de loodverontreiniging in vaste oplossing is gegaan in de suprageleidende phase van de legering en dat daardoor een sprongpuntsverhooging is opgetreden.

Op grond van deze overwegingen leek het ons het waarschijnlijkst, dat ook volkomen zuiver goud en bismuth een suprageleidende legering vormen.

§ 18. *Onderzoek van den weerstand Au-Bi-eut. pur.*

Voor het verdere onderzoek werd door Dr. C. GROENEVELD een hoeveelheid bismuth van HILGER gezuiverd volgens de methode van MYLIUS en GROSCHUFF ¹.

De resultaten van de zuivering werden spectroscopisch gecontroleerd door den Heer P. M. VAN ALPHEN ². In het gezuiverde bismuth konden zilver en koper spectroscopisch niet meer worden aangetoond. Van de vijf restlijnen van lood was er slechts één nog uiterst zwak te zien. Zeker was dus meer dan de helft van de oorspronkelijke loodverontreiniging verwijderd.

Van dit gezuiverde bismuth en van het zuiverste goud van HERAEUS maakten wij een staafje van het eutecticum en door het aanlasschen van vier koperdraden verkregen we den weerstand Au-Bi-eut. pur.

De resultaten van de metingen met dezen weerstand geven we op in tabel 31. In fig. 14 is het verloop van de waarde $R/R_{4.2^\circ K}$. weergegeven.

TABEL 31 Au-Bi-eut. pur.

T	T voorl.	P _{helium}	R/R ₀	R/R _{4.2°K}
4.22 °K	4.20 °K	760 mm.	0.06136	1.0000
1.90	2.00	17.7	0.05987	0.9757
1.88	1.98	16.7	0.05937	0.9676
1.86	1.96	15.8	0.05693	0.9278
1.85	1.95	15.3	0.02140	0.3487
1.84	1.93	14.9	0	0

De restweerstand was ongeveer het derde gedeelte van dien van den weerstand Au-Bi-II. De weerstand verdween tusschen 1.90° K. en 1.84° K., dus juist bij dezelfde temperatuur als de weerstand Au-Bi-II.

Ofschoon de suprageleidende verontreiniging voor meer dan de helft was verwijderd, bleef het sprongpunt hetzelfde. Hieruit volgt, dat de kleine verontreinigingen in de weerstanden Au-Bi-II en Au-Bi-eut. pur. geen invloed meer hadden op het optreden van de suprageleiding.

¹ Zs. f. anorg. Chem. **96**, 237, 1916.

² Ook hier betuig ik mijn hartelijken dank aan de Heeren GROENEVELD en VAN ALPHEN voor hun medewerking.

Door het combineeren van de niet-suprageleiders goud en bismuth ontstaat dus een suprageleidende legering.

§ 19 - *Het opsporen van de suprageleidende phase*

Als volgende stap in het onderzoek moest worden nagegaan, welke phase in het eutecticum suprageleidend wordt.

Daartoe maakten we van bismuth van HILGER en van goud van HERAEUS legeringen, die 99.5%, 97.5%, 90%, 60%, 40% en 20% bismuth bevatten. Van de hiervan gemaakte weerstanden geven we de resultaten op in de tabellen 32, 33, 34, 35, 36 en 37. In fig. 14 is ook het verloop van de waarde $R/R_{4.2^\circ K}$ weergegeven voor de legeringen met 99.5% en met 97.5% bismuth.

Van de legeringen met 20%, 40%, 60% en 90% bismuth verdween de weerstand volledig bij het sprongpunt van het eutecticum.

Van de legeringen met 97.5% en met 99.5% bismuth trad bij deze temperatuur een plotselinge weerstandsvermindering op, die zich bij lagere temperaturen continu voortzette. Er bleef echter een eindige weerstand over, die bij de legering met 97.5% bismuth relatief kleiner was dan bij de legering met 99.5% bismuth.

TABEL 32 Au-Bi (99.5% Bi)

T	T _{voorl.}	P _{helium}	R/R ₀	R/R _{4.2K.}	
4.24 °K	4.22 °K	777 mm.	0.1121	1.000	50 mA.
3.11	3.19	224	0.1115	0.995	50 "
2.38	2.49	60.9	0.1111	0.991	50 "
1.90	2.00	17.8	0.1100	0.981	50 "
1.86	1.95	15.7	0.0704	0.628	50 "
1.81	1.90	13.5	0.0387	0.345	50 "
1.76	1.84	11.5	0.0266	0.237	50 "
1.73	1.81	10.4	0.0223	0.199	50 "
1.68	1.76	8.9	0.0189	0.169	50 "
1.61	1.67	6.8	0.0158	0.141	50 "
"	"	"	0.0120	0.107	22 "
1.50	1.51	4.3	0.0134	0.119	50 "
1.46	1.45	3.5	0.0127	0.113	50 "
1.38	1.36	2.4	0.0119	0.106	50 "
1.22	1.19	0.88	0.0104	0.093	50 "
1.20	1.17	0.75	0.0103	0.092	50 "

TABEL 33 Au-Bi (97.5% Bi)

T	T _{voorl.}	P _{helium}	R/R ₀	R/R _{4.2°K.}	
4.24 °K	4.22 °K	777 mm.	0.07909	1.0000	50 mA.
3.11	3.19	224	0.07854	0.9930	50 "
2.38	2.49	60.9	0.07819	0.9886	50 "
1.90	2.00	17.8	0.07715	0.9755	50 "
1.86	1.95	15.7	0.03954	0.4999	50 "
1.81	1.90	13.5	0.00771	0.0975	50 "
1.76	1.84	11.5	0.00316	0.0400	50 "
1.73	1.81	10.4	0.00230	0.0291	50 "
1.68	1.76	8.9	0.00184	0.0233	50 "
1.61	1.67	6.8	0.00141	0.0178	50 "
"	"	"	0.00097	0.0123	22 "
1.50	1.51	4.3	0.00111	0.0140	50 "
1.46	1.45	3.5	0.00103	0.0130	50 "
1.38	1.36	2.4	0.00094	0.0119	50 "
1.22	1.19	0.88	0.00076	0.0096	50 "
1.20	1.17	0.75	0.00075	0.0095	50 "

TABEL 34 Au-Bi (90% Bi)

T	T _{voorl.}	P _{helium}	R/R ₀	R/R _{4.2°K.}
4.25 °K	4.24 °K	787 mm.	0.108	1.00
2.30	2.40	50.0	0.106	0.99
2.13	2.25	34.1	0.107	0.99
2.03	2.15	26.8	0.108	1.00
1.99	2.09	23.0	0.106	0.98
1.95	2.06	20.8	0.106	0.98
1.92	2.03	18.8	0.105	0.98
1.89	1.99	17.1	0.103	0.95
1.87	1.96	15.9	0.097	0.90
1.83	1.92	14.4	0	0

TABEL 35 Au-Bi (60% Bi)

T	T _{voorl.}	P _{helium}	R/R ₀	R/R _{4.2°K.}
4.22 °K	4.20 °K	764 mm.	0.0320	1.000
2.00	2.08	24.1	0.0318	0.993
1.85	1.94	15.2	± 0.0016	± 0.050
1.84	1.93	14.6	0	0

TABEL 36 Au-Bi (40% Bi)

T	T _{voorl.}	P _{helium}	R/R ₀	R/R _{4.2°K.}
4.22 °K	4.20 °K	764 mm.	0.0345	1.000
2.00	2.08	24.1	0.0260	0.752
1.85	1.94	15.2	± 0.017	± 0.49
1.84	1.93	14.6	0	0

TABEL 37 Au-Bi (20% Bi)

T	T _{voorl.}	P _{helium}	R/R ₀	R/R _{4.2°K.}
4.22 °K	4.20 °K	764 mm.	0.0288	1.000
2.00	2.08	24.1	0.0287	0.995
1.85	1.94	15.2	± 0.0267	± 0.927
1.84	1.93	14.6	0	0

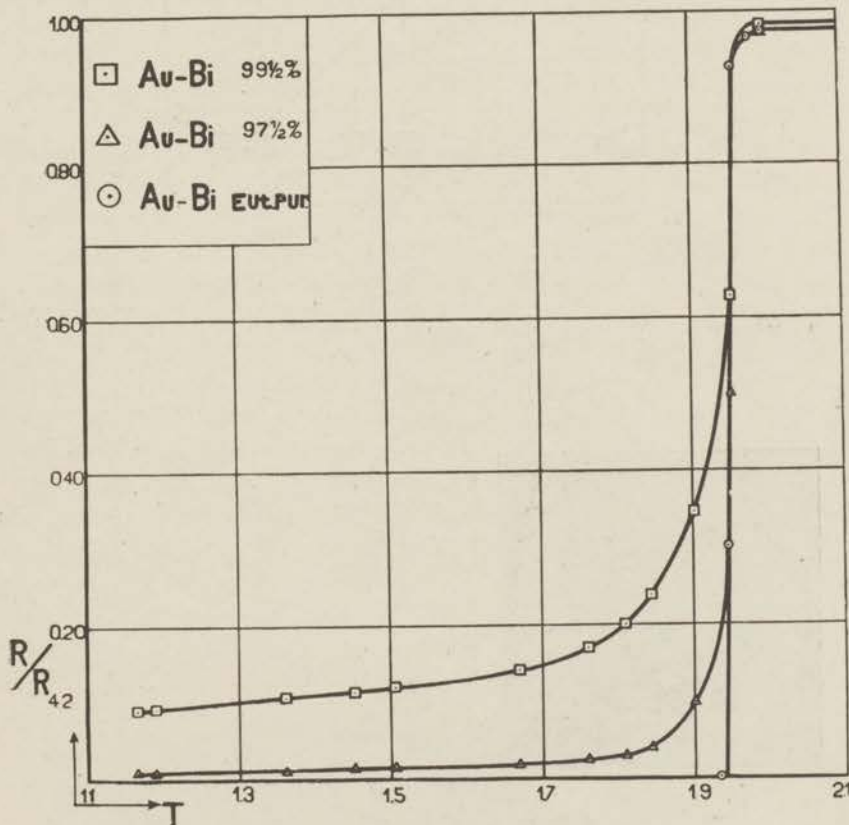


Fig. 14

Voor de bespreking van deze resultaten moeten we nagaan uit welke fasen de legeringen zijn opgebouwd. In fig. 15 reproduceeren wij het smeltpuntsdiagram volgens de bepalingen van A. VOGEL¹.

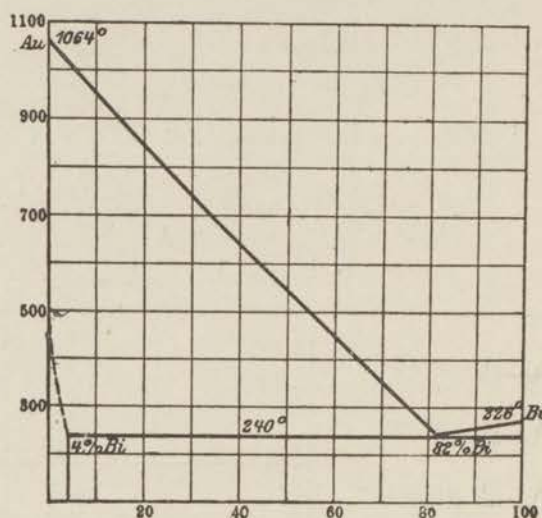


Fig. 15

Dit leert ons, dat al de onderzochte legeringen zijn opgebouwd uit twee fasen, n.l. uit kristallografisch zuiver bismuth en uit een vaste oplossing van 4% bismuth in goud. In de legeringen met 99.5%, 97.5% en 90% bismuth is deze vaste oplossing verzadigd. In de legeringen met 60%, 40% en 20% bismuth komt door de eutectische kristallisatie deze vaste oplossing ook in hoofdzaak verzadigd voor.



Fig. 16. Au-Bi (2% Au)

De legering met 99.5% bismuth bestaat voor verreweg het grootste gedeelte uit kristallografisch zuiver bismuth en verder uit dunne lagen van de vaste oplossing van bismuth in goud. Dit wordt bevestigd door de etsfiguur, die wij maakten van een

¹ Zs. f. anorg. u. allgem. Chem. 50, 147, 1906.

legeering van bismuth met 2% goud, waarin men duidelijk de laagjes van de goudrijke vaste oplossing (donker) in het bismuth ziet liggen (fig. 16) Hetzelfde is het geval in de legeering met 97.5% bismuth, waarin de lagen van de vaste oplossing echter meer zullen voorkomen en bovendien dikker zullen zijn.

Wanneer men aanneemt, dat de vaste oplossing van bismuth in goud de suprageleidende phase is, zijn de weerstandslijnen van deze legeeringen volkomen te interpreteren.

Bij het sprongpunt van de vaste oplossing treedt een plotse-linge weerstandsvermindering op tengevolge van de kortsluiting door de laagjes van de vaste oplossing. De weerstand verdwijnt niet volledig, doordat deze laagjes weinig voorkomen en geen aaneengesloten pad in het staafje vormen. De aaneensluiting van de laagjes zal beter zijn in de legeering met 97.5% dan in die met 99.5% bismuth. In overeenstemming hiermee blijft bij den weerstand met 99.5% bismuth bij de laagste temperatuur een grooter gedeelte van den weerstand over dan in de legeering met 97.5% bismuth. Dat de weerstand van deze legeeringen ook beneden het sprongpunt van de vaste oplossing nog continu afneemt, moet weer worden toegeschreven aan de omstandigheid, dat sommige laagjes door hun ligging in het staafje bij de kortsluiting een zoo groote stroomsterkte moeten dragen, dat eerst ver beneden het sprongpunt de magnetische drempelwaarde hooger wordt dan het magneetveld, dat door dezen electricischen stroom in deze laagjes wordt veroorzaakt. (Zie hoofdstuk I § 4).

De waargenomen weerstandslijnen toonen dus aan, dat de vaste oplossing van 4% bismuth in goud suprageleidend wordt.

§ 20 - *Bespreking*

Waarom is de suprageleiding van deze vaste oplossing toe te schrijven?

We willen drie mogelijkheden bespreken, die door verdere onderzoekingen moeten worden nagegaan.

1° Het is mogelijk, dat zuiver goud suprageleidend wordt beneden de laagste temperatuur, waarbij dit metaal is onderzocht.

Door de substitutie van goudatomen door bismuthatomen in het vlakgecentreerde kubische rooster van goud zou nl. het sprongpunt kunnen worden verhoogd, zooals dit b.v. ook bij het systeem tin-bismuth het geval is. De sprongpuntsverhoging zou meer dan 0.8° moeten bedragen en dat is voor zoo'n zwakke vaste oplossing van 4% bismuth wel onwaarschijnlijk veel.

Door onderzoekingen van vaste oplossingen met bismuthgehalten tusschen 0 en 4% zal deze mogelijkheid kunnen worden nagegaan.

2° Het is mogelijk dat de vaste oplossing een ander kristalrooster heeft dan het vlakgecentreerde kubische rooster van zuiver goud. De suprageleiding zou dan in hoofdzaak aan dit andere rooster moeten worden toegeschreven. Bepaling van de kristalstructuur is dan ook zeer gewenscht ¹.

3° Wanneer geen van deze onderstellingen aan de werkelijkheid beantwoordt zou het optreden van de suprageleiding in de vaste oplossing eerst recht moeten worden toegeschreven aan het combineeren van de niet-suprageleiders goud en bismuth. Vooral in verband met de plaats van de suprageleiders in het periodiek systeem is deze mogelijkheid van zeer veel belang.

¹ Uit een voorloopig röntgenographisch onderzoek van den Heer T. JURRIANSE en uit een bepaling van het soortelijk gewicht van de vaste oplossing volgt vrijwel zeker, dat er geen verandering van kristalrooster optreedt.

HOOFDSTUK III

DE MAGNETISCHE VERSTORING VAN DE SUPRAGELEIDING BIJ ZUIVERE METALEN

§ 1 - *Inleiding*

De hier te beschrijven proeven over de magnetische verstoring van de suprageleiding bij de zuivere metalen zijn voor het grootste deel de voortzetting van de onderzoekingen, die door W. J. DE HAAS G. J. SIZOO en H. KAMERLINGH ONNES zijn gedaan. Zij hebben bij hun onderzoek van de magnetische verstoring twee verschijnselen gevonden, die zij bij tin en vooral bij kwik uitvoerig hebben nagegaan.¹

1° *Hysterese*

Het terugkomen van den weerstand in toenemend magneetveld had bij hogere veldsterkten plaats dan het verdwijnen van den weerstand in afnemend magneetveld.

2° *Discontinuïteiten.*

Bij kwikweerstand werd gevonden, dat het terugkomen van den weerstand in toenemend magneetveld continu plaats had. Het verdwijnen van den weerstand in afnemend magneetveld (neergaande lijn) gebeurde in enkele sprongen, die bij verschillende veldsterkten lagen. Tusschen twee opeenvolgende sprongen bleef de weerstand constant.

Deze discontinuïteiten werden door hen toegeschreven aan het plotseling verdwijnen van den weerstand van de kristallieten, waaruit de draad was opgebouwd. Het was n.l. te verwachten, dat de onderzochte kwikweerstand uit enkele lange kristallieten bestonden.

Deze proeven wezen er op, dat er een nauwe samenhang bestaat tusschen de magnetische verstoring en den kristallisatietoestand van het materiaal en men mocht een zeer eenvoudige magnetische overgangsfiguur verwachten bij eenkristaldraden. Enkele voorloopige proeven met eenkristaldraden van tin gaven echter geen

¹ Leiden Comm. 180b en 180c.

reproduceerbare resultaten, wat waarschijnlijk aan storingen in de draden moet worden toegeschreven.

Bij de voortzetting van het onderzoek hebben wij aangetoond, dat het hystereseverschijnsel ook optreedt bij indium, lood en thallium.

Bovendien hadden wij bij thallium nog de gelegenheid om bij verschillende temperaturen de magnetische overgangsfiguur na te gaan.

In de tweede plaats werd de magnetische verstoring nagegaan bij zorgvuldig gemaakte en gecontroleerde eenkristaldraden van tin, zoowel met het magneetveld evenwijdig aan de draadas (longitudinale verstoring) als met het magneetveld loodrecht op de draadas (transversale verstoring).

A — HET OPTREDEN VAN HYSTERESE IN DE
MAGNETISCHE OVERGANGSFIGUUR VAN
INDIUM, LOOD EN THALLIUM BIJ DE
LONGITUDINALE MAGNETISCHE VER-
STORING

§ 2 — *Magnetische overgangsfiguur van In-1-'28*

Voor het onderzoek gebruikten wij den weerstand. In-1-'28 waarvan wij in hoofdstuk I ook enkele weerstandsmetingen hebben medegedeeld.

TABEL 38 In-1-'28

Phelium = 166.4 mm. Hg. lengte 14 mm.
 $\dot{T}_{\text{voorl.}} = 3.01^{\circ} \text{ K.}$ diam. 0.075 mm.
 $T = 2.93^{\circ} \text{ K.}$ $R_{3.4^{\circ} \text{ K.}} = 0,001806 \Omega$

H	R	Opmerkingen
0 gauss	0 Ω	
60.56	0.000106	
61.42	0.000560	
62.49	0.001806	
64.20	0.001806	
69.66	0.001806	
85.60	0.001806	
107.0	0.001806	
64.20	0.001806	
62.17	0.001806	
58.85	0.001806	
50.93	0	sprong ↓

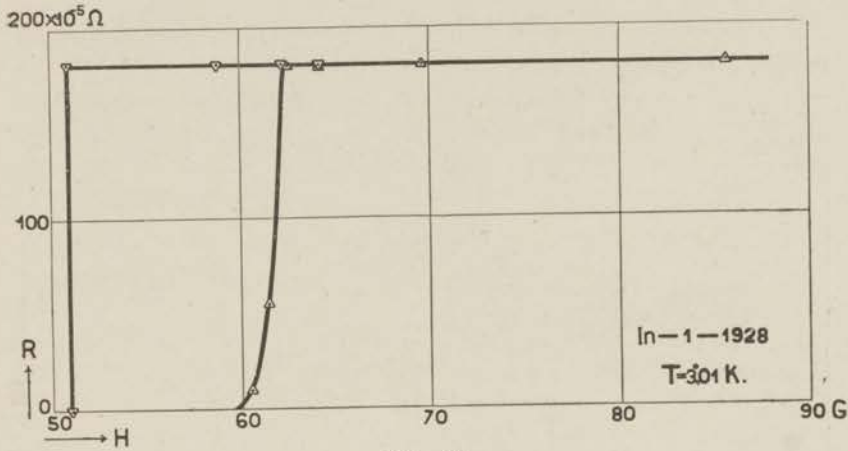


Fig. 17

De indiumdraad werd verkregen door het vloeibare indium in een dunwandigen glascapillair te persen en van één kant te laten afkoelen. Zoodoende hoopten wij een eenkristal draad te krijgen. Nadat de glaswand was weggeëtst werden aan elk einde twee indiumdraden voor de weerstandsmeting aangelascht. Bij het monteren werd de draad op enkele plaatsen een weinig gebogen, zoodat we hem in geen geval als een goede eenkristal draad mogen beschouwen. De metingen vindt men in tabel 38 en in fig. 17.

Men ziet dat er een breede hysteresis optreedt. De neergaande lijn bestaat uit een enkelen sprong, wat wij aan het eenkristallige karakter van den draad toeschrijven. Het is van belang op te merken, dat de kleine materiaalstoring geen invloed heeft op het discontinue karakter van de neergaande lijn.

§ 3 - Magnetische overgangsfiguur van den weerstand Pb-1-'28

Deze draad van lood „KAHLBAUM" was geheel gemaakt en gemonteerd als de weerstand In-1-'28. Het is evenwel bekend, dat lood onder den invloed van zeer kleine deformaties reeds bij kamertemperatuur rekristalliseert tot een conglomeraat van kleine kristallieten en dat zal ook bij onzen weerstand het geval zijn geweest.

De magnetische overgangsfiguur vindt men in tabel 39 en in fig. 18.

TABEL 39 Pb-1-'28

Phelium 776 mm.

lengte 10 mm.

 $T_{\text{voorl.}} = 4.22^\circ \text{ K.}$

diam. 0.045 mm.

 $T = 4.24^\circ \text{ K.}$

stroom 20 mA.

H	R	Opmerkingen
0 gauss	0 Ω	
563.9	0	
600.3	0.000076	
605.6	0.000277	
608.8	0.000355	
612.0	0.000388	
618.5	0.000401	
629.2	0.000434	
759.7	0.000478	
843.2	0.000489	
622.7	0.000430	
618.5	0.000423	
602.4	0.000382	
588.5	0.000326	
579.9	0.000192	
579.4	0	scherpe val

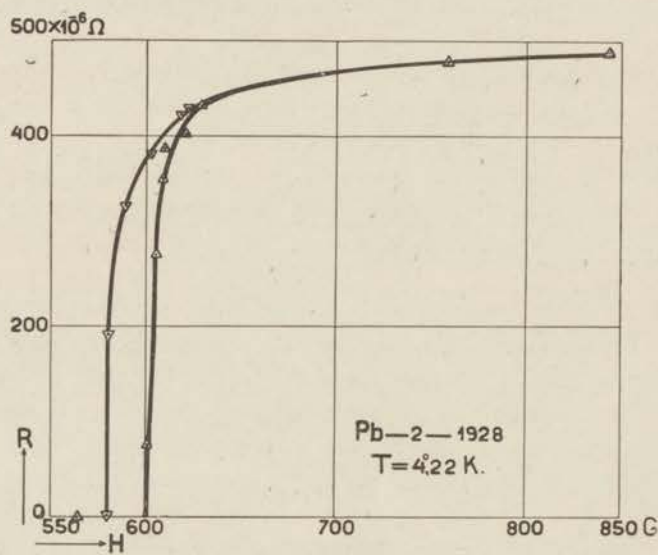


Fig. 18

De opgaande lijn is aan den bovenkant afgerond en blijft ook bij het hoogste magneetveld, dat we met klos C bereikten (850 gauss) nog stijgen. Ook de neergaande lijn is afgerond. Er treedt een betrekkelijk kleine hysteresis op. Waarschijnlijk hangen zoowel de afronding als de kleine hysteresis nauw samen met de microkristallijne structuur van den draad.

§ 4 - *Magnetische overgangsfiguur van den weerstand Tl-1-30*

Van dezen weerstand hebben we in hoofdstuk I reeds de metingen van de thermische overgangslijn medegedeeld.

Daar thallium snel oxydeert gaven wij den weerstand den vorm van de vroeger gebruikte kwikweerstand (type 2, Leiden Comm. 180 d). Het vloeibare thallium werd in een glascapillair geperst, waar in de verwijdingen aan beide uiteinden twee platinadraden waren ingesmolten als contacten voor de weerstandsmetingen. Daarna werd de weerstand langzaam afgekoeld. Omtrent den kristallisatietoestand laat zich weinig voorspellen en we hebben dit ook niet verder nagegaan.

Bij verschillende temperaturen werd de magnetische overgangsfiguur opgenomen. De resultaten vindt men in tabel 40.

Bij alle temperaturen treedt een breede hysteresis op. Uit de neergaande lijn zou men weer willen opmaken, dat de draad een sterk eenkristallig karakter heeft.

In tabel 40 geven we ook voor de verschillende temperaturen de magneetveldsterkte op, waarbij de weerstand in de opgaande lijn de helft van zijn normale waarde heeft bereikt. Zooals we later zullen zien, geeft het verloop van deze magnetische halfwaarde een goed beeld van de afhankelijkheid van de magnetische verstorning van de temperatuur. In fig. 19 zijn deze halfwaarden als functie van de temperatuur uitgezet. Ter vergelijking hebben wij hetzelfde gedaan voor kwik met behulp van de metingen van W. J. DE HAAS, G. J. SIZOO en H. KAMERLINGH ONNES, waarvan wij de temperaturen hebben gecorrigeerd volgens de nieuwe bepalingen van de dampdruklijn van helium. De lijn, die het verband tusschen de magnetische halfwaarde en de temperatuur weergeeft is voor kwik tusschen 4.2° K. en 3° K. nagenoeg recht, doch buigt zich beneden 3° K. meer en meer naar de temperatuuras. Bij thal-

TABEL 40 Tl-1-'30

H	R	Opmerkingen	T	P _{helium}	Hw $\frac{1}{2}$	
31.2 gauss	0.000056 Ω	weerstand komt terug.	2.13 °K	34.4 mm.	31.4gauss	
31.4						
31.7						
32.1						
34.2						
42.8						
31.7						
30.8						
28.3						0
68.5	0		1.78	12.4	70.0	
70.0	0.000036					
70.6	109					
75.0	107					
85.6	109					
128.4	108					
68.5	109					
66.3	109					
64.4	0					weerstand verdw. plotseling.
85.6	0		1.56	5.6	91.6	
91.6	0.000061					
92.4	108					
96.3	108					
128.4	108					
87.7	108					
85.6	0					weerstand verdw. plotseling.
110.0	0.000053					weerstand komt terug.
110.6						
111.3		108				
171.2		108				
109.1		108				
104.4		0	weerstand verdw. plotseling.			

lium is deze lijn direct beneden het sprongpunt (2.37° K.) reeds gebogen. De oorzaken, die bij kwik beneden 3° K., dus meer dan 1° onder het sprongpunt, eerst een kromming van deze lijn veroor-

zaken, zijn dus bij thallium direct onder het lage sprongpunt reeds aanwezig.

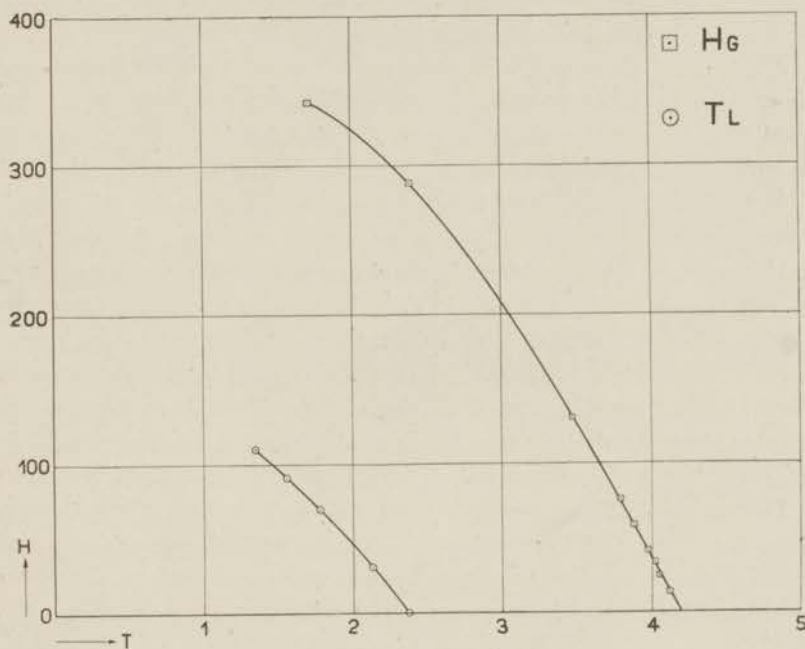


Fig. 19

B — HET ONDERZOEK VAN DE MAGNETISCHE OVERGANGSFIGUUR VAN EENKRISTALDRADEN VAN WIT TIN

§ 5 — *Algemeene opmerkingen over de metingen*¹

De eenkristaldraden, die we voor dit onderzoek gebruikten, waren op dezelfde manier gemaakt en gemonteerd, als we in hoofdstuk I hebben beschreven. Bij dit onderzoek bleek ons ook, dat voor het verkrijgen van reproduceerbare resultaten een scherpe contrôle op de draden noodzakelijk is. Een bijzondere moeilijkheid levert het aanbrengen van de contacten op, waar we door het aanlasschen van tindraadjes steeds de mogelijkheid hebben, dat kleine anders-georiënteerde kristalleten en eventueel ook kleine

¹ Gaarne betuig ik mijn hartelijken dank aan den heer P. M. VAN ALPHEN voor zijn hulp bij deze metingen.

torsies in den draad optreden. Het is dan ook mogelijk, dat bij verdere verfijning van de proeven nog enkele finesses in de resultaten zullen veranderen. Wij gelooven echter, dat de gevonden overgangsfiguren in hoofdzaak juist zullen blijven.

Door de eischen van het onderzoek worden de afmetingen van de draden bepaald. Men wil het kristal in een homogeen magneetveld onderzoeken en daarom mag de draad niet te lang zijn. Gewoonlijk maakten wij de lengte ongeveer 15 mm., waarbij dan met klos C de inhomogeniteit langs den draad minder den $1^{\circ}/_{00}$ was. De dikte van den draad moet zoo worden genomen, dat de weerstandsmetingen nog voldoende nauwkeurig kunnen worden gedaan met een meetstroom, die zelf in den draad niet te groote magneetvelden opwekt, zoodat ook het resulterende magneetveld voldoende homogeen blijft. Wij kozen de draaddikte tusschen 0.25 en 0.15 mm., waarbij aan deze eischen wordt voldaan. Weliswaar zouden dunnere draden nog beter voldoen, maar daarbij wordt de kans op het bederven van den draad bij het monteeren te groot.

De overgangsfiguren werden nu aldus opgenomen: de stroom door den magneetklos werd geleidelijk veranderd en tegelijk werd het verloop van den weerstand waargenomen. Tijdens de weerstandsmetingen werd de magneetstroom constant gehouden.

§ 6 - *Longitudinale verstoring*

Bij verschillende eenkristaldraden werd de overgangsfiguur van de longitudinale magnetische verstoring bepaald, die steeds denzelfden vorm had.

Het terugkomen van den weerstand in toenemend magneetveld heeft continu plaats in een zeer klein veldsterkteinterval, waarin de opgaande lijn eerst bijna loodrecht omhoog gaat, maar bovenaan iets gekromd is. Wanneer in dit kleine veldsterkteinterval de weerstand tot zijn normale waarde is teruggebracht, wordt hij bij verder toenemend magneetveld niet meer grooter (afgezien van de weerstandsvermeerdering bij veel hogere veldsterkten).

In afnemend magneetveld blijft eerst de weerstand op zijn normale waarde, ook bij veldsterkten lager dan die van de opgaande lijn (hysterese), totdat de weerstand discontinu in één sprong verdwijnt.

Herhaalt men den kringloop meerdere malen, dan blijkt dat in

toenemend magneetveld de weerstand steeds bij dezelfde veldsterkte terug komt, maar dat de veldsterkte van den neergaanden sprong heel verschillend kan zijn. Een oorzaak voor deze uiteenloopende ligging van den neergaanden sprong hebben wij niet kunnen vinden.

Bij verhooging van den meetstroom gaat de veldsterkte, waarbij de weerstand begint terug te komen, omlaag, zooals in verband met de toeneming van het magneetveld van den meetstroom in den draad moest worden verwacht (SILSBEE). De veldsterkte van den neergaanden sprong is door haar verschillende ligging niet wetmatig afhankelijk van de meetstroomsterkte. We kunnen echter wel zeggen, dat in het algemeen het hysteresegebied relatief smaller wordt bij hooger en meetstroom. Vooral is dit zoo dicht onder het sprongpunt, waar het compliceerend magneetveld van den meetstroom het grootst is t.o.v. de uitwendige magneetvelden, waarin de overgangsfiguur zich afspeelt.

Het karakter van de longitudinale magnetische overgangsfiguur is dus onafhankelijk van de meetstroomsterkte, mits deze niet te groot wordt genomen.

In fig. 20 en tabel 41 geven wij een voorbeeld van een longitudinale magnetische overgangsfiguur, waarin de kenmerkende eigenschappen duidelijk uitkomen.

TABEL 41 Sn-12-'28 longitudinaal

Phelium 165 mm.

$T = 2,92^{\circ} \text{ K.}$

H	R	Opmerkingen
100.4 gauss	0 Ω	
103.6	0.0000298	weerstand komt terug
104.9	323	
107.0	323	
89.9	323	
89.2	0	weerstand verdwijnt plotseling.
100.6	0	
103.6	0.0000288	weerstand komt terug.
104.2	323	
105.7	323	
99.9	0	weerstand verdwijnt plotseling.

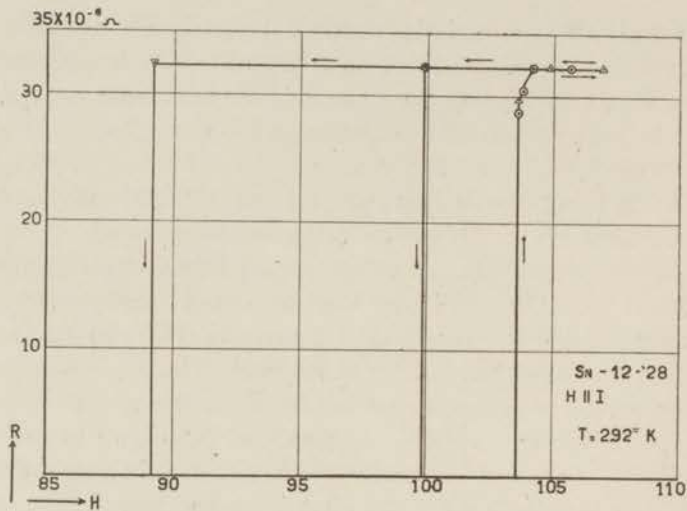


Fig. 20

We willen nu nagaan, welke storende factoren nog van invloed op onze resultaten kunnen zijn geweest.

In de eerste plaats denken wij dan aan kleine storingen van den eenkristallinen toestand, b.v. aan de laschplaatsen. Wij hebben den indruk, dat bij vermijding hiervan de overgangsfiguur niet essentieel anders zal worden. Wel wordt door kleine extrastoringen de opgaande lijn iets vervormd, maar de neergaande lijn behoudt haar discontinu karakter. Een voorbeeld hiervan geeft de overgangsfiguur van den iets gedeformeerden draad In-1-28 (fig. 17).

In de tweede plaats moeten wij in aanmerking nemen, dat aan de evenwijdigheid van magneetveld en draadas geen bijzondere aandacht is besteed, zoodat richtingsverschillen van enkele graden wel konden voorkomen. Wij achten het in verband met de transversale overgangsfiguur vrijwel zeker, dat bij volkomen evenwijdigheid de weerstand in een nog kleiner magneetveldinterval zal terugkomen en dat de eigenschappen van de neergaande lijn niet anders zullen zijn dan wij nu hebben gevonden.

Resumeerend constateeren wij dus de volgende verschillen tusschen de opgaande en de neergaande lijn bij de longitudinale magnetische verstoring:

1° Op de opgaande lijn is het mogelijk, overgangstoestanden tusschen normalen weerstand en suprageleiding te verwezenlijken; op de neergaande lijn is dit onmogelijk.

2° De veldsterkte, waarbij de weerstand begint terug te komen is volkomen reproduceerbaar. Dit is niet het geval voor de veldsterkte, waarbij de weerstand plotseling verdwijnt.

In het discontinue karakter van de neergaande lijn komt geen verandering door kleine materiaalstoringen.

Op grond van deze verschijnselen krijgt men den indruk dat bij de longitudinale magnetische verstoring de toestand van normalen weerstand in het hysteresegebied als labiel kan worden opgevat.

§ 7 - *Transversale verstoring*

Geheel anders dan bij de longitudinale verstoring is de overgangsfiguur bij de transversale verstoring.

In toenemend magneetveld komt de weerstand continu terug in een magneetveldinterval, dat ongeveer $\frac{2}{3}$ is van de veldsterkte, waarbij de weerstand juist begint terug te komen en dat dus bij temperatuurverlaging toeneemt.

De vorm van de opgaande lijn is afhankelijk van de meetstroomsterkte.

Bij afnemenden meetstroom kromt zich de opgaande lijn naar de H.-as.

Hierdoor is het lastig om nauwkeurig na te gaan of de grenzen van het magneetveldinterval van de opgaande lijn van den meetstroom afhangen. Bij kleinen meetstroom is het n.l. moeilijk, zoo niet onmogelijk, om de onderste grens te bepalen en bij hoogen meetstroom is dit met de bovenste grens het geval.

Wij hebben echter den indruk, dat deze grenzen niet sterk afhankelijk zijn van den meetstroom en weten zeker, dat de bovenste

grens nagenoeg samenvalt met de veldsterkte, waarbij in de longitudinale verstoring de weerstand zijn normale waarde bereikt.

In afnemend magneetveld behoudt de weerstand eerst zijn normale waarde, ook bij veldsterkten waarbij op de opgaande lijn de weerstand slechts tendeele is teruggebracht,

Dan neemt bij een bepaalde veldsterkte de weerstand discontinu af, in het algemeen des te meer naarmate de meetstroom lager is.

Bij zeer lagen meetstroom kan zoo de weerstand zelfs plotseling suprageleidend worden bij een veldsterkte, waarin op de opgaande lijn de weerstand reeds gedeeltelijk is teruggekomen.

Wanneer er echter na deze plotselinge weerstandsvermindering nog een gedeelte van den weerstand overblijft, verdwijnt dit in afnemend magneetveld zeer langzaam, zoodat tenslotte de weerstand nog met hysteresis suprageleidend wordt.

In fig. 21 en tabel 42 geven wij een voorbeeld van een transversale magnetische overgangsfiguur. Den invloed van de meetstroomsterkte kan men in tabel 42 duidelijk zien.

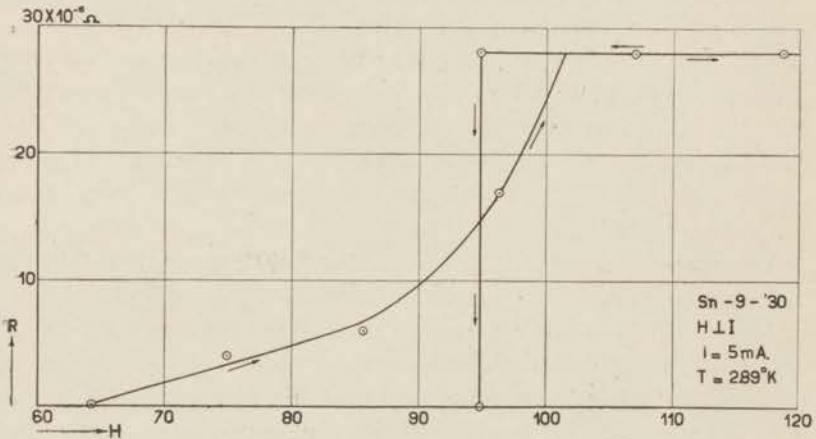


Fig. 21

Resumeerend vinden wij dus:

1° In tegenstelling met de longitudinale overgangsfiguur is de transversale overgangs-

TABEL 42 Sn-9-'30

T = 2.89° K. Transversale verstoring.

H	R	meet- stroom	Opm.	H	R	meet- stroom	Opm.
64.2	0.000001 ⁵ Ω	20 mA.		98.4	0.000023 ⁸ Ω		
70.6	4 ³			107.0	28 ¹		
77.0	6 ³			117.7	28 ⁶		
85.6	13 ²			128.4	28 ⁶		
92.0	19 ⁵			149.8	28 ⁶		
96.3	23 ⁰			214.0	28 ⁶		
102.7	28 ¹			117.7	28 ¹		
107.0	27 ⁸			107.0	28 ¹		
128.4	28 ¹			96.3	28 ⁶		
214.0	28 ¹			94.6	16 ⁶		sprong
107.0	28 ¹			92.0	10 ⁶		
96.3	28 ¹			85.6	7 ⁵		
94.2	28 ¹			77.0	4 ⁰		
92.7	17 ⁷		sprong	64.2	1 ⁰		
90.9	17 ⁰						
89.9	16 ⁷			0	0	5 mA.	
87.7	15 ²			64.2	0		
83.5	11 ⁶			74.9	4		
77.0	8 ³			85.6	6		
70.6	6 ⁶			96.3	17		
64.2	3 ³			107.0	28		
53.5	0			117.7	28		
				321.0	28		
42.8	0	10 mA.		117.7	28		
64.2	1 ⁰			107.0	28		
70.6	1 ⁵			96.3	28		
77.0	4 ⁰			94.8	0		sprong
85.6	7 ⁵			0	0		
92.0	15 ¹			94.8	10		

figuur sterk afhankelijk van de meetstroomsterkte, zoowel in de opgaande als in de neergaande lijn.

2° Meer uitgesproken dan bij de thermische overgangslijn en dan bij de longitudinale overgangsfiguur, treden bij de opgaande lijn van de transversale overgangsfiguur stabiele overgangstoestanden tusschen normalen weerstand en suprageleiding op, die sterk

worden beïnvloed door de meetstroomsterkte.

3° Bij de transversale verstoring kan een omkeering van het hystereseverschijnsel optreden.

§ 8 - *Bespreking*

Voor de bepaling van de richting van het verdere onderzoek is het van veel belang om te weten, of het karakter van de transversale en van de longitudinale overgangsfiguur afhankelijk is van de oriëntatie der kristalassen t.o.v. de draadas.

De longitudinale verstoring hebben wij onderzocht bij tal van eenkristaldraden, waarvan de tetragonale as ongeveer loodrecht op de draadas stond. Steeds had de overgangsfiguur hetzelfde karakter.

De transversale verstoring onderzochten wij bovendien bij den eenkristaldraad Sn-9-'30, waarbij de tetragonale as een hoek van 45° met de draadas maakte.

Ook hier had de magnetische overgangsfiguur volkomen hetzelfde karakter.

Hoewel de gegevens nog te weinig definitief zijn, meenen wij toch, dat het karakter van de magnetische overgangsfiguur alleen wordt bepaald door de oriëntatie van de draadas t.o.v. het magneetveld en dat de ligging van de kristalassen van ondergeschikt belang is.

In deze meening worden wij versterkt door vergelijking met vroeger bepaalde overgangsfiguren van veelkristallige tindraden¹. Daar komt nl. ook bij de longitudinale verstoring de weerstand terug in een veel kleiner magneetveldinterval dan bij de transversale verstoring en zelfs doet de hystereseffiguur van de transversale verstoring bij deze draden sterk denken aan die, welke wij bij onze eenkristaldraden vonden.

In verband hiermee gelooven wij, dat voor een interpretatie van het verschil tusschen de longitudinale en de transversale overgangsfiguur in electro-dynamische richting moet worden gezocht. De moeilijkheid ligt hierbij naar onze meening in het feit, dat wij omtrent de verschijnselen aan het oppervlak weinig kunnen voor-

¹ G. J. SIZOO, W. J. DE HAAS en H. KAMERLINGH ONNES, Leiden, Comm. 180c.

spellen. Daar moeten wij nl. rekening houden met de aanwezigheid van het uitwendige magneetveld, van de door dit veld opgewekte persisterende stroomen en van den meetstroom. Wij meenen dan ook, dat het nuttig zal zijn om de magnetische verstoring ook te bestudeeren door na te gaan, hoe, waar en in hoeverre het aan magneetveld gelukt om in den draad binnen te dringen, vooral bij de opgaande lijn van de transversale verstoring.

§ 9 – *De magnetische halfwaarde*

Om aan te geven, bij welke veldsterkte de magnetische verstoring plaats heeft, voerde KAMERLINGH ONNES in de magnetische drempelwaarde. Hieronder verstond hij de veldsterkte, waarbij een meetbaar gedeelte van den weerstand terugkomt. Door den vorm van de vroeger gevonden overgangslijnen verloor deze definitie veel van haar practische waarde.

Bij hun onderzoek over de temperatuurafhankelijkheid van de magnetische verstoring hebben W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES daarom gebruikt de magnetische halfwaarde, dat is de veldsterkte, waarbij de weerstand de helft van zijn normale waarde heeft¹. Bij deze onderzoekingen, waarbij de hysteresis klein moet zijn geweest, is steeds gevonden dat de magnetische halfwaarde bij hetzelfde materiaal en dezelfde temperatuur voor de transversale verstoring kleiner is dan voor de longitudinale verstoring. Dit is in overeenstemming met het door ons gevonden verschil tusschen de longitudinale en de transversale overgangsfiguur.

Door het optreden van de hysteresis is de magnetische halfwaarde veelduidig geworden en daarom moet thans een nieuwe afspraak worden gemaakt over de manier, waarop wij zullen aangeven hoe de magnetische verstoring afhangt van de temperatuur.

Onze resultaten van de metingen met eenkristaldraden laten duidelijk zien, dat de magnetische halfwaarde voor de opgaande lijn van de longitudinale verstoring hiervoor het geschiktst is. Zij is goed reproduceerbaar, in eerste benadering onafhankelijk van de meetstroomsterkte en in verband met den vorm van de opgaande lijn zeer nauwkeurig te meten.

¹ Leiden Comm. 174a.

In verband met de analogie tusschen de magnetische overgangsfiguren van eenkristaldraden en van veelkristallige draden (§ 8) is het gewenscht, om ook bij veelkristallige draden de magnetische halfwaarde voor de opgaande lijn van de longitudinale verstoring als karakteristieke veldsterkte te gebruiken.

HOOFDSTUK IV

DE MAGNETISCHE VERSTORING VAN DE SUPRAGELEIDING BIJ LEGERINGEN

§ 1 - *Inleiding*

Aanleiding tot de onderzoekingen van dit hoofdstuk was een poging, om het verloop van de magnetische drempelwaarde van de legeringen Bi_5Tl_3 en Sb_2Tl_7 in het heliumgebied te bepalen, ten einde hieruit een schatting van de sprongpunten te kunnen maken. Het bleek toen, dat bij het kookpunt van helium in een veld van 1200 gauss (het hoogste veld, dat met klos C kan worden bereikt met behulp van een luchtkoeling) bij beide staafjes de weerstand nog niet terugkwam.

Bij zuivere metalen neemt de magnetische drempelwaarde hoogstens toe met 200 gauss per graad temperatuurdaling. Namen we aan, dat dit bij deze legeringen ook zoo zou zijn, dan zouden de sprongpunten boven 10°K . moeten liggen en dus met sterk gereduceerde vaste waterstof te bereiken zijn. Uit proeven, met vaste waterstof gedaan bleek echter, dat dit niet het geval is.

Het verdere onderzoek van de magnetische verstoring van de legering Bi_5Tl_3 leerde ons, dat de magnetische drempelwaarde met ongeveer 2000 gauss per graad toeneemt. Dit resultaat opende naar onze meening een geheel nieuw perspectief voor de bestudeering van de magnetische verstoring en leidde tot het onderzoek van verschillende legeringen.

Steeds bevestigden de uitkomsten de volgende algemeene regel:

Bij suprageleidende legeringen neemt de magnetische drempelwaarde bij temperatuurverlaging meer toe dan bij zuivere suprageleidende metalen.

Het verifieeren van dezen algemeenen regel was het voornaamste doel van ons onderzoek. Bovendien hoopten wij, dat er legeringen te vinden zouden zijn, waarvan de magnetische drempelwaarden in het heliumgebied zoo hoog liggen, dat het de moeite loont van zulk materiaal een kleine solenoïde te maken, die, in vloeibaar helium geplaatst, aanzienlijke magneetvelden kan geven zonder dat

verwarming door den stroom in de solenoïde optreedt. Het gunstigst lijkt tot nog toe een legering van lood en bismuth, waarmee men op deze wijze bij 1.5° K. magneetvelden van 20.000 gauss zal kunnen bereiken.

De magnetische overgangsfiguur zelf is bij legeringen nog niet speciaal onderzocht. Wel is het ons opgevallen, dat er nooit duidelijke hysteresevervalsingen optraden. Een beslissing over de vraag, of dit een eigenschap van legeringen is, kan echter op grond van onze proeven niet worden genomen. Daarvoor zal een verfijnd onderzoek noodig zijn, waarbij de homogeniteit der legeringen aan de allerhoogste eischen voldoet.

A — ONDERZOEK VAN LEGEERINGEN VAN EEN SUPRAGELEIDEND EN EEN NIET-SUPRAGELEIDEND METAAL

§ 2 — *Onderzoek van de legering Bi_5Tl_3*

Wij gebruikten het staafje, dat ook voor de herhaling van het onderzoek van den weerstand was gebruikt. Dit werd in een verplaatsbaren heliumcryostaat gemonteerd, die na te zijn gevuld, tusschen de vlakke poolschoenen van een WEISS-electromagneet (fabrikaat OERLIKON) werd gebracht. De veldsterkten werden door ballistische ijking bepaald. Ook werd de inhomogeniteit van het veld langs het staafje nagegaan, die minder dan 1% bleek te zijn.

Bij verschillende temperaturen werd nu de transversale verstorning bepaald. De resultaten vindt men in tabel 43 en in fig. 22. Uit de figuur hebben we de magnetische halfwaarden afgelezen, die ook in tabel 43 zijn opgegeven. In fig. 23 zijn deze halfwaarden weergegeven in afhankelijkheid van de temperatuur. Ter vergelijking hebben wij er ook in weergegeven het verloop van de halfwaarde voor zuiver lood volgens de metingen van W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES¹.

Het verschil tusschen de legering en het zuivere lood springt duidelijk in het oog.

Het is nu ook mogelijk, uit de figuur door extrapolatie van de

¹ Leiden Comm. 174a.

TABEL 43 Bi_5Ti_3

H	W	T	T _{voorl.}	P _{helium}	H $w_{\frac{1}{2}}$
3865 gauss	0 Ω	4.23 °K	4.20 ⁸ °K	766 mm.	4080 gauss
4038	0.000221				
4151	0.000436				
4181	0.000496				
4254	0.000582				
4634	0.000597				
4149	0	4.05	4.03 ⁸	647	4360
4240	0.000058				
4283	0.000158				
4392	0.000350				
4627	0.000594				
4851	0.000594				
5836	0.000604				
4402	0	3.89	3.88 ⁴	549	4680
4654	0.000245				
4773	0.000480				
4874	0.000579				
5245	0.000597				
5049	0.000134	3.59	3.61 ¹	399	5150
5275	0.000471				
5405	0.000579				
5577	0.000594				
5868	0.000594				
5423	0.000087	3.35	3.39 ⁰	299	5560
5575	0.000342				
5961	0.000595				
5846	0.000585				

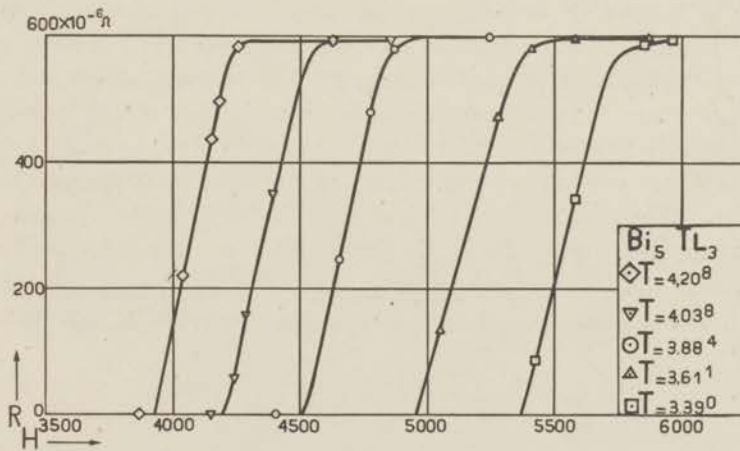


Fig. 22

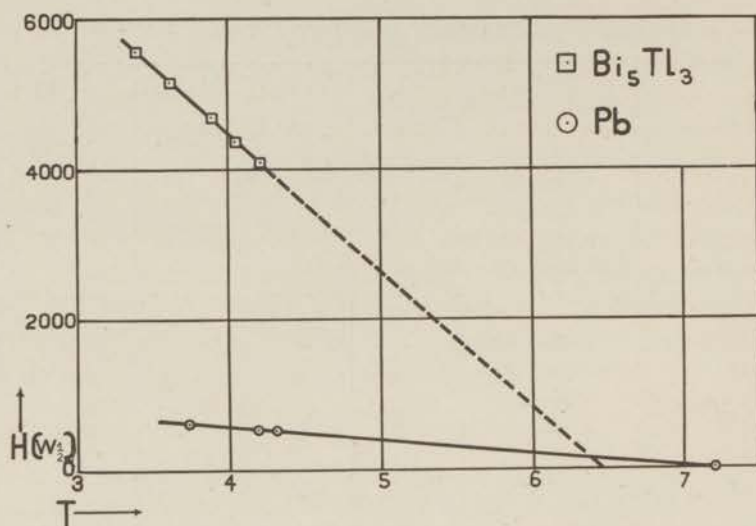


Fig. 23

magnetische halfwaarde een schatting van het sprongpunt te maken, waarbij immers de halfwaarde 0 moet zijn.

Hiervoor vinden wij dan ongeveer 6.5° K.

§ 3 – Onderzoek van een vaste oplossing van bismuth in tin

Wij onderzochten een staafje van het eutecticum, waarin de vaste oplossing van bismuth in tin suprageleidend wordt. (Zie hoofdstuk II). De magneetvelden waren evenwijdig aan het staafje en werden met klos C verkregen.

Het onderzoek van het eutecticum, dat ons op gemakkelijke wijze in staat stelt om de suprageleiding van een vaste oplossing van uitstekende homogeniteit na te gaan, levert hier echter een nadeel op. De elektrische stroom moet zich door de laagjes van de suprageleidende vaste oplossing een weg door het staafje zoeken, en daardoor zal telkens de oriëntatie van den stroomvector t.o.v. het magneetveld veranderen. Men kan dus niet meer spreken van longitudinale of transversale verstoring en de gevonden overgangsfiguur moet als een combinatie van deze en tussenliggende verstoringen worden beschouwd. Aan deze omstandigheid schrijven wij het toe, dat de magnetische overgangslijnen in een groot

magneetveldinterval liggen. Waar het ons echter erom te doen was, de verschuiving van de magnetische overgangslijn bij temperatuurverandering na te gaan, konden wij toch de metingen met het eutecticum gebruiken.

De resultaten vindt men in tabel 44 en in fig. 24. Het verloop van de magnetische halfwaarde is weergegeven in fig. 25, met die van een vaste oplossing van cadmium in tin en met die voor de longitudinale verstoring van zuiver tin¹.

Duidelijk springt in het oog, dat voor de vaste oplossing van bismuth in tin de magnetische halfwaarde sneller toeneemt dan voor zuiver tin.

TABEL 44 Sn-Bi (eut.)

H	W	T	T _{voorl.}	P _{helium}	H w _{1/2}
69.5 gauss	0.000017 Ω	3.58 °K	3.60 ⁹ °K	398 mm.	95 gauss
74.9	0.000168				
78.1	0.000392				
80.3	0.000613				
82.6	0.000902				
85.6	0.001357				
91.0	0.002225				
96.3	0.002731				
101.7	0.003351				
107.0	0.003861				
112.4	0.004233				
123.1	0.004748				
133.8	0.005055				
160.5	0.005351				
107.0	0.003845				
80.3	0.000617				
107.0	0.000262	3.47	3.50 ⁵	349	130
117.7	0.001227				
128.4	0.002440				
149.8	0.004181				
171.2	0.004962				
192.6	0.005274				
214.0	0.005380				
256.8	0.005425				
171.2	0.004968				
117.7	0.001223				

¹ W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. 174a.

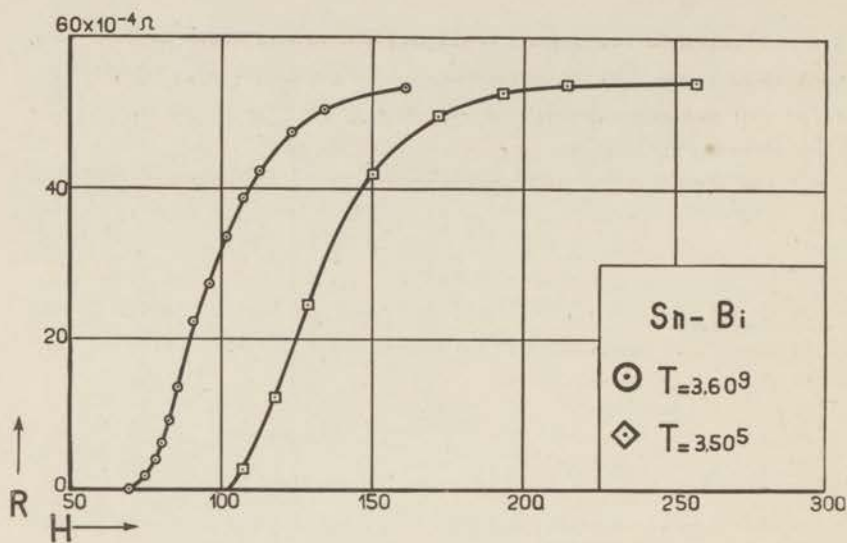


Fig. 24

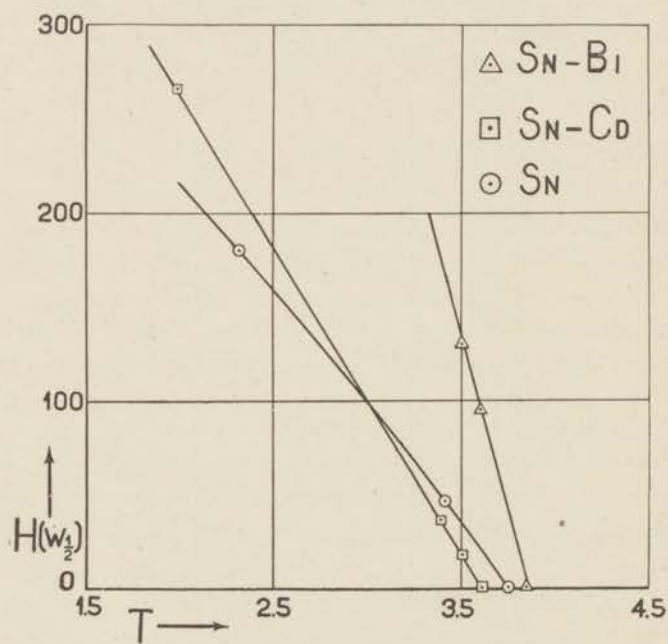


Fig. 25

§ 4 – *Onderzoek van een vaste oplossing van cadmium in tin*

Ook deze vaste oplossing onderzochten wij met behulp van een staafe van het eutecticum (zie Hoofdstuk II). De magneetvelden waren evenwijdig aan de lengterichting van het staafe.

De resultaten van de metingen vindt men in tabel 45 en in fig.

TABEL 45 Sn-Cd (eut.)

H	W	T	T _{voorl.}	P _{helium}	H w $\frac{1}{2}$
12.84 gauss	0 Ω	3.47 °K	3.50 ⁵ °K	349 mm.	17.5 gauss
13.27	0.000016				
13.91	0.000051				
14.98	0.000187				
17.12	0.000594				
19.26	0.000931				
21.40	0.001100				
23.54	0.001169				
26.75	0.001190				
32.10	0.001195				
21.40	0.001108				
17.12	0.000605				
13.91	0.000059				
33.2	0.000118	3.35	3.39 ¹	299	36
37.5	0.000734				
42.8	0.001116				
48.2	0.001186				
64.2	0.001197				
107.0	0.001197				
42.8	0.001127				
37.5	0.000736				
32.1	0.000040				
235.4	0.000019	1.89	1.98 ⁴	17.0	266
246.1	0.000131				
252.5	0.000265				
267.5	0.000634				
278.2	0.000847				
288.9	0.000964				
299.6	0.001023				
310.3	0.001053				
321.0	0.001079				
288.9	0.000965				
267.5	0.000634				
246.1	0.000123				

26. In fig. 25 is ook het verloop van de magnetische halfwaarde van deze vaste oplossing weergegeven, en ook hier blijkt aan den algemeenen regel te zijn voldaan.

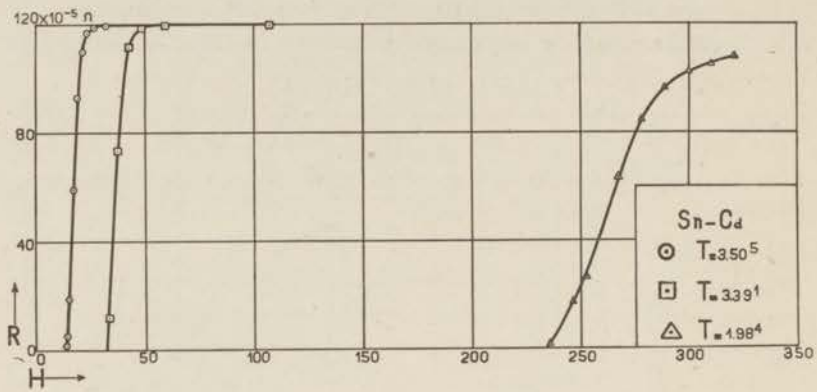


Fig. 26

TABEL 46 Sn-Sb

H	W	T	P _{helium}	H w _{1/2}
42.8 gauss	0.000020 Ω	3.79 °K	501 mm.	69 gauss
51.4	0.000066			
57.8	0.000121			
70.6	0.000256			
81.3	0.000352			
96.3	0.000439			
139.1	0.000442			
74.9	0.000295			
70.6	0.000256			
83.9	0.000082	3.69	449	101
96.3	0.000194			
107.0	0.000287			
149.8	0.000441			
96.3	0.000191			
107.0	0.000036	3.58	397	134
117.7	0.000090			
128.4	0.000173			
149.8	0.000340			
171.2	0.000423			
192.6	0.000441			

§ 5 – Onderzoek van een vaste oplossing van antimoon in tin

Wij onderzochten de magnetische verstoring bij het staafje Sb_2Sn_3 , dat een vaste oplossing van antimoon in tin als suprageleidende phase bevat. (Hoofdstuk II § 5). Het sprongpunt ligt bij 4°K ., zoodat wij betrekkelijk lage magneetvelden konden gebruiken, die wij met klos C verkregen. De magneetvelden waren dus evenwijdig aan de lengterichting van het staafje.

Wij bepaalden bij drie temperaturen de magnetische verstoring. De resultaten vindt men in fig. 27 en tabel 46, waarin ook de magnetische halfwaarden zijn opgegeven

De magnetische halfwaarde neemt met ongeveer 300 gauss per graad toe, evenals de veldsterkte waarbij de weerstand juist begint terug te komen. De vaste oplossing van antimoon in tin bevestigt dus ook den algemeenen regel.

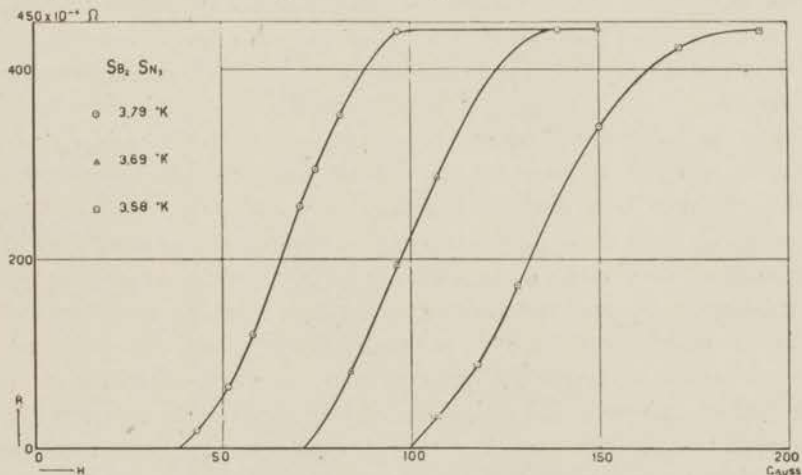


Fig. 27

§ 6 – Onderzoek van vaste oplossingen van bismuth in lood¹

Bij het zoeken naar legeringen met hoge magnetische drempelwaarden in het heliumgebied, lag het in verband met het hoge sprongpunt van lood voor de hand, aan loodlegeringen speciale aandacht te besteden. Dit leidde tot het onderzoek van het systeem lood-bismuth.

¹ Gaarne betuig ik mijn dank aan den heer H. BRUINING voor zijn hulp bij deze metingen.

Eerst onderzochten wij het eutecticum, waarvan we reeds wisten, dat het bij 4.2° K. suprageleidend is.

Volgens het smeltpuntsdiagram bestaat het eutecticum uit een vaste oplossing van ongeveer 30% bismuth in lood en een vaste oplossing van ongeveer 10% lood in bismuth. Weliswaar loopten de opgaven van de concentraties bij verschillende onderzoekers uiteen, maar deze waarden lijken ons toch het betrouwbaarste ¹.

Zooals wij verwachtten en zooals het verdere onderzoek van het systeem ook bevestigde, is het de vaste oplossing van bismuth in lood, die suprageleidend wordt en waarvan wij de magnetische verstoring in het eutecticum hebben bepaald.

Een voorloopige meting leerde ons, dat voor de magnetische verstoring zoo hoge veldsterkten noodig zouden zijn, dat wij den heliumcryostaat voor magneto-optische onderzoekingen moesten gebruiken. Hierdoor konden wij in een weliswaar zeer kleine ruimte bij heliumtemperaturen in magneetvelden tot 28000 gauss metingen doen. ²

Het heliumglas van dezen cryostaat is van boven wijd en vernauwt zich van onderen tot een dunnen steel, die tusschen de spitse poolschoenen van den electromagneet wordt gebracht. Verticaal boven den steel is in de cryostaatkap een pakkingbusje aangebracht, waardoor een stalen staafje gaat, dat boven in den cryostaat met een dunwandig glazen buisje is verbonden. Aan het benedeneinde van dit buisje wordt, nog in het wijde gedeelte van den cryostaat, een koperdraad bevestigd en onderaan deze koperdraad is de te onderzoeken weerstand gesoldeerd. Deze kan dus in den steel op en neer worden bewogen. Het was meestal noodig, op één meetdag meerdere weerstanden te onderzoeken. Deze werden dan in serie onderaan den koperdraad gemonteerd en konden één voor één in het interferricum worden gebracht. Het magneetveld was bij deze metingen dus loodrecht op het weerstandsstaafje. De koperdraad zorgde voor goed thermisch contact met het wijde vloeistofbad,

¹ A. STOFFEL, Zs. anorg. Chem. **53**, 150, 1907.

BARLOUW, Zs. anorg. Chem. **70**, 183, 1911.

W. HEROLD, Zs. anorg. Chem. **112**, 131, 1920.

² Deze cryostaat vindt men uitvoerig beschreven door JEAN BECQUEREL en W. J. DE HAAS in Leiden Comm. 193c.

TABEL 47 Pb-Bi (eut.)

H	W	T	P _{helium}	H w ₂
14750 gauss	0.00000 ¹ Ω	4.24 °K	776 mm.	18600 gauss
16750	0.00015			
17600	0.00064			
18000	0.00124			
18750	0.00227			
19450	0.00310			
20250	0.00371			
20800	0.00396			
21600	0.00408			
23400	0.00411			
18750	0.00257			
17850	0.00141			
14750	0	3.35	301	22000
19900	0.00016			
20700	0.00063			
21350	0.00127			
22050	0.00203			
22800	0.00287			
23350	0.00333			
24200	0.00384			
24750	0.00404			
26000	0.00415			
21700	0.00156			
14750	0	2.61	95.7	24600
19900	0.00000 ²			
21200	0.00001			
22200	0.00016			
22750	0.00036			
23750	0.00112			
24750	0.00214			
26000	0.00325			
27350	0.00397			
23350	0.00082			
19900	0	1.91	18.8	26700
21150	0.00000 ¹			
22750	0.00001			
25000	0.00059			
27350	0.00257			
26000	0.00135			

dat geroerd werd en waarvan de temperatuur constant werd gehouden.

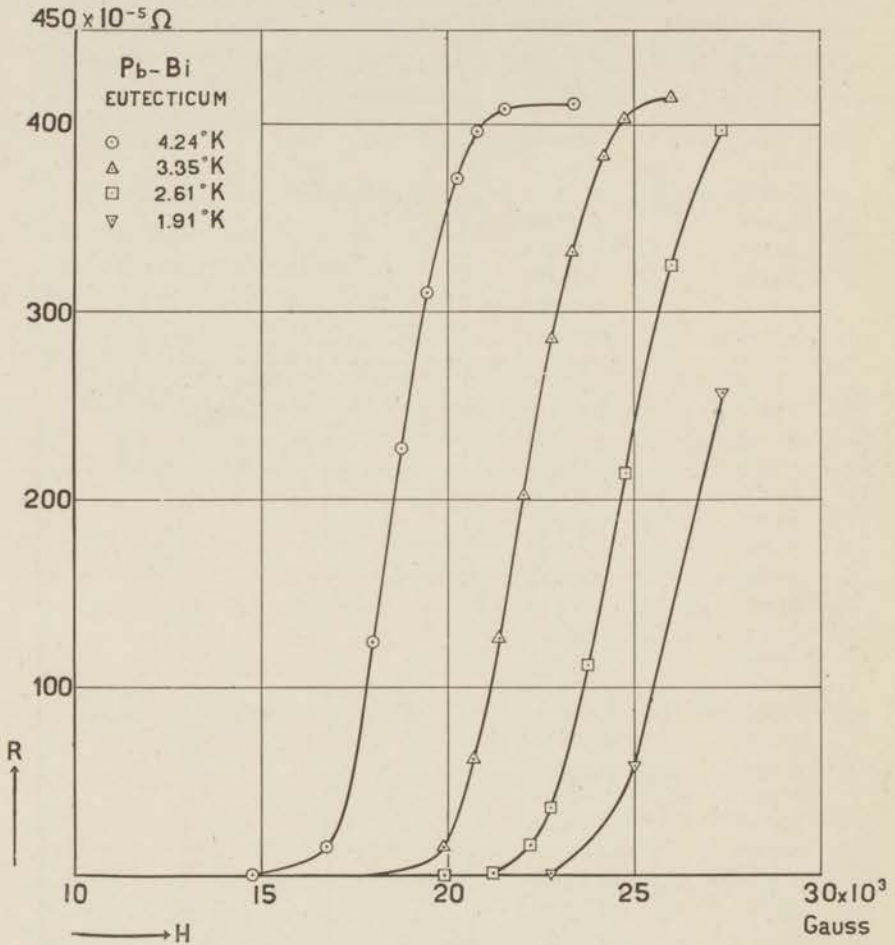


Fig. 28

De resultaten van de metingen vindt men in tabel 47, waarin ook de magnetische halfwaarden zijn opgegeven en in fig. 28.

Deze legering is dus bij 4.2° K. nog suprageleidend, in een veld van 14000 gaussen bij 2° K. in een veld van 19000 gauss.

Deze hoge waarden maakten het wenschelijk, het systeem verder te onderzoeken, zowel voor hun theoretische beteekenis, als voor mogelijke praktische toepassing.

Daartoe hebben wij vaste oplossingen gemaakt volgens het

TABEL 48 Pb--Bi (7% Bi)

H	W	T	P _{helium}	H w _½
3800 gauss	0 Ω	3.06 °K	203 mm.	5100 gauss
4550	0.000058			
6000	0.000365			
7500	0.000369			
11150	0.000370			

TABEL 49 Pb-Bi (10% Bi)

H	W	T	P _{helium}	H w _½
6000 gauss	0 Ω	3.06 °K	203 mm.	7500 gauss
6750	0.000065			
8250	0.000478			
11150	0.000531			
14750	0.000536			
19900	0.000555			
23350	0.000555			
26000	0.000555			
8250	0.000482			
6750	0.000127			

TABEL 50 Pb-Bi (20% Bi)

H	W	T	P _{helium}	H w _½
7500 gauss	0 Ω	4.24 °K	77.6 mm.	9600 gauss
8320	0.000048			
9700	0.000531			
11850	0.000948			
14750	0.000996			
23350	0.001071			
9700	0.000568			
9700	0.000002	3.06	203	12000
11150	0.000262			
14750	0.000951			
17800	0.001002			
23350	0.001074			

TABEL 51 Pb-Bi (35% Bi)

H	W	T	P _{helium}	H w $\frac{1}{2}$
14550 gauss	0 Ω	4.22 °K	763 mm.	18450 gauss
15450	0.000081			
16750	136			
17800	516			
19200	1389			
20150	1675			
21150	1765			
22750	1809			
24200	1820			
26000	1822			
20150	1700			
17800	698			
17800	0	3.36	306	22050
19900	0.000075			
21150	421			
22100	963			
23300	1498			
25000	1748			
26000	1799			
27300	1817			
21150	472			
20450	0.000008	2.94	170	23450
22100	254			
24200	1311			
26000	1687			
27300	1783			
17800	0	2.43	68.3	24300
21150	0.000004			
22100	28			
24200	554			
26000	1388			
27300	1648			
22100	0.000002	1.97	22.9	25700
24200	234			
26000	1068			
27300	1459			
21150	0	1.88	16.9	26250
22100	0.000006			
23300	26			
25000	305			
26000	1325			

sputprocede, dat we reeds in de inleiding van hoofdstuk II beschreven. De aldus verkregen homogene metaalblokjes werden koud tot draden gespoten en deze werden nog eens gelaten.

Wij onderzochten vaste oplossingen met 7, 10, 20 en 35% bismuth. De resultaten vindt men in de tabellen 48, 49, 50 en 51.

Men ziet dat de magnetische drempelwaarde toeneemt naarmate de bismuthconcentratie hoger wordt.

TABEL 52 PbTl_2

H	W	T	P_{helium}	$H w_{\frac{1}{2}}$
21.4 gauss	0 $\hat{\Omega}$	4.05 °K	647 mm.	42 gauss
33.6	0.000015			
35.5	0.000064			
37.5	0.000136			
41.3	0.000397			
45.8	0.000682			
55.6	0.000917			
101.9	0.000917			
42.8	0.000464			
0	0			
132.5	0.000106	3.97	597	139
135.0	0.000242			
139.1	0.000455			
143.4	0.000659			
147.7	0.000815			
151.9	0.000882			
171.2	0.000926			
214.0	0.000926			
321.0	0.000926			
139.1	0.000478			
0	0			
139.1	0.000478			
214.0	0	3.90	557	242
237.5	0.000282			
241.8	0.000464			
246.1	0.000646			
252.5	0.000822			
258.9	0.000901			
267.5	0.000915			
278.2	0.000924			
321.0	0.000926			
255.5	0.000880			

B—ONDERZOEK VAN LEGERINGEN VAN TWEE SUPRAGELEIDENDE METALEN

§ 7 - *Onderzoek van de legering $PbTl_2$*

Wij gebruikten hetzelfde staafje als bij de bepaling van het verloop van den weerstand (zie hoofdstuk II).

De magneetvelden, evenwijdig aan het staafje, werden met klos C verkregen. Daar de drempelwaarde zeer snel toenam was het noodig, vlak onder het sprongpunt de metingen te doen om de vereischte verdsterkten met klos C te kunnen bereiken.

De resultaten vindt men in tabel 52 en in fig. 29. Men ziet dat ook deze legering aan den algemeenen regel voldoet. De magnetische halfwaarde neemt toe met ongeveer 1400 gauss per graad.



Fig. 29

§ 8 - *Onderzoek van een vaste oplossing van thallium in lood*

Wij onderzochten nog een vaste oplossing van 40% thallium in lood. Door tijdsgebrek konden we niet het spuitprocede toepassen en moesten dus het staafje door langzame stolling maken. Het zal daardoor tamelijk inhomogeen zijn geweest, zoodat wij de metingen slechts ter illustratie van den algemeenen regel mededeelen.

Dat deze regel ook hier wordt bevestigd blijkt uit de resultaten, die in tabel 53 worden opgegeven.

TABEL 53 Pb-Tl (40% Tl)

H	W	T	P _{helium}	H w ₂
2300 gauss	0 Ω	4.23 °K	765 mm.	3050 gauss
3050	0.000255			
3800	447			
5300	500			
7500	524			
4500	0	2.93	168	5000
5300	0.000368			
6050	454			
7500	498			
11150	533			

§ 9 - *Onderzoek van een vaste oplossing van kwik in lood*

Door langzame stolling maakten wij een vaste oplossing van

TABEL 54 Pb-Hg (15% Hg)

H	W	T	P _{helium}	H w ₂
6500 gauss	0 Ω	4.23 °K	765 mm.	6800 gauss
7500	0.000321			
8250	548			
9000	579			
11150	612			
8950	0	2.93	168	10300
10450	0.000123			
11850	539			
13300	586			
14550	605			

15% kwik in lood. Ook hier geven wij tengevolge van de te verwachten inhomogeniteit van het staafje aan de metingen slechts een oriënteerend karakter. Uit de resultaten, die in tabel 54 worden opgegeven, blijkt dat ook deze legering aan den regel voldoet.

C — ONDERZOEK VAN HET EUTECTICUM VAN
HET SYSTEEM GOUD-BISMUTH

§ 10 — We hadden nog de gelegenheid, met klos C het eutecticum van het systeem goud-bismuth te onderzoeken. (Weerstand Au-Bi-II, zie hoofdstuk II). De magneetvelden waren evenwijdig aan de lengterichting van het staafje. De resultaten van de metingen zijn samengegevat in tabel 55

Een juiste maatstaf van vergelijking is hier moeilijk te vinden omdat deze legering geen suprageleidende komponent heeft. Men kan echter ter vergelijking nemen de toename van de magnetische drempelwaarde van zuivere suprageleiders in dit temperatuurgebied, b.v. van thallium. Dan blijkt dat ook deze legering aan den algemeenen regel voldoet.

TABEL 55 Au-Bi-II

H	W	T	P_{helium}	$H w_{\frac{1}{2}}$
42.6 gauss	0.000050 Ω	1.54 °K	5.0 mm.	95 gauss
63.8	481			
77.8	1020			
100.2	1963			
149.8	3134			
199.6	3612			
100.3	2021			
72.0	0	1.25	1.1	147
96.2	0.000273			
146.6	1786			
170.4	2454			
199.2	3041			
96.8	309			

D—ONDERZOEK VAN LEGEERINGEN MET MEER
DAN TWEE KOMPONENTEN

§ 11 – De mogelijkheid leek niet uitgesloten, dat voor legeringen met meer dan twee componenten nog hogere magneetvelden voor de verstoring van de suprageleiding noodig zouden zijn. Daarom onderzochten wij het eutecticum van het systeem lood-tin-bismuth (Rose's metaal) en van het systeem lood-tin-bismuth-cadmium (Wood's metaal).

De resultaten vindt men in de tabellen 56 en 57.

Het blijkt, dat deze legeringen ongeveer dezelfde drempelwaarden hebben als de lood-bismuth legering.

TABEL 56 Pb-Sn-Bi

H	W	T	P _{helium}
14050 gauss	0 Ω	4.24 °K	776 mm.
14750	0.000012		
14800	0.000070		
15450	0.000233		
16700	0.000725		
17850	0.001104		
18800	0.001346		
19900	0.001514		
21150	0.001622		
22050	0.001635		
24200	0.001648		
26000	0.001650		
27400	0.001655		
24200	0.001651		
22100	0.001637		
19900	0.001543		
17850	0.001193		
16700	0.000814		
14750	0.000063		
17300	0	3.06	203
17850	0.000011		
19900	0.000544		
22100	0.001145		
24200	0.001489		
26000	0.001631		
27400	0.001661		

TABEL 57 Pb-Sn-Bi-Cd

H	W	T	P _{helium}
14050 gauss	0 Ω	4.24 °K	776 mm.
14750	0.000006		
15450	0.000169		
16700	0.000344		
18750	0.000460		
20700	0.000510		
22100	0.000529		
24200	0.000538		
26000	0.000547		
27400	0.000558		
20700	0.000514		
18750	0.000467		
15450	0.000231		
17300	0	3.06	203
17850	0.000002		
19950	0.000316		
22100	0.000441		
24200	0.000508		
26000	0.000542		
27400	0.000553		

§ 12 - *Samenvatting*

Als resultaat van de onderzoeken van dit hoofdstuk is dus gebleken, dat van suprageleidende legeringen de magnetische drempelwaarde per graad temperatuurdaling meer toeneemt dan bij zuivere suprageleidende metalen.

Het meest frappant is dit verschijnsel waargenomen bij legeringen van lood en bismuth.

De vaste oplossing van 35% bismuth in lood was bij 1.88° K. nog suprageleidend in een veld van 21150 gauss.

HOOFDSTUK V

ALGEMEEN OVERZICHT

§ 1 - *Inleiding*

Men zal van een theorie van de suprageleiding moeten eischen, dat zij een interpretatie geeft van de meest karakteristieke verschijnselen, die hierbij zijn waargenomen.

Naar onze meening zijn deze:

1° De discontinue overgang van den normalen naar den suprageleidenden toestand bij het sprongpunt.

2° Het verschijnsel van de magnetische verstoring in haar meest algemeenen vorm en de temperatuurafhankelijkheid hiervan.

We willen hier een korte samenvatting geven van de experimentele resultaten, die in verband met deze kwesties van belang zijn.

§ 2 - *Onderzoekingen van het metaal bij het sprongpunt.*

In hoofdstuk I hebben wij bij het onderzoek van de thermische overgangslijn van eenkristaldraden aangetoond, dat de overgang van den normalen naar den suprageleidenden toestand discontinu plaats heeft, wanneer geen storingen optreden door chemische en physische onzuiverheid van het metaal en door het magneetveld van den meetstroom.

Het sprongpunt speelt dus bij de electriciteitsgeleiding de rol van een zeer scherp bepaald overgangspunt.

Men moet hierdoor nog meer belang hechten aan de onderzoekingen, die vroeger reeds gedaan zijn om na te gaan, of ook andere eigenschappen van het metaal bij het sprongpunt veranderen. Een gedeelte dezer onderzoekingen gold eigenschappen, die vooral op het kristalrooster betrekking hebben.

Door W. H. KEESOM en H. KAMERLINGH ONNES werd röntgenographisch vastgesteld, dat het kristalrooster van lood bij het passeeren van het sprongpunt niet merkbaar verandert.

Zelfs gaf een uiterst gevoelig onderzoek van den torsiemodulus van tin en van kwik, door W. J. DE HAAS en M. KINOSHITA ver-richt, geen verandering in gedrag bij het sprongpunt te zien.

Ook het verloop van de soortelijke warmte van lood, door

W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE onderzocht, was bij het sprongpunt binnen de waarnemingsgrenzen volkomen normaal.

Deze resultaten leeren, dat er bij het sprongpunt geen discontinue toestandsverandering van het kristalrooster optreedt.

Andere onderzoeken hadden betrekking op verschijnselen, waarbij vooral de geleidingselectronen een belangrijke rol spelen.

Proeven van J. C. MAC LENNAN, R. G. HUNTER en J. H. MAC LEOD over het photo-electrisch effect en van J. C. MAC LENNAN, J. H. MAC LEOD en J. O. WILHELM over de reflectie en absorptie van electronenstralen hebben geen verandering bij het sprongpunt te zien gegeven.

Alleen bij de warmtegeleiding, waarvan het mechanisme ten nauwste met dat der electriciteitsgeleiding verbonden is, werden door W. J. DE HAAS en H. BREMMER verschijnselen gevonden, die met de suprageleiding samenhangen.

§ 3 – *Worden alle electronengeleiders bij voldoende afkoeling suprageleidend?*

Voor de interpretatie van den suprageleidenen toestand is de vraag, of alle electronengeleiders bij voldoende afkoeling suprageleidend worden van het grootste belang. Zij is nl. beslissend voor de vraag, of de electronengeleiders al dan niet aan bepaalde voorwaarden moeten voldoen om bij voldoende afkoeling suprageleidend te kunnen worden.

In het Leidsche laboratorium werden de volgende suprageleidende zuivere metalen gevonden: kwik, thallium, lood, indium, tin en gallium.

In het Berlijnsche koudelaboratorium werden door W. MEISSNER en zijn medewerkers hieraan toegevoegd tantalium, thorium, titanium en niobium.

Volgens J. C. MAC LENNAN, J. F. ALLEN en J. O. WILHELM zou ook ruthenium tot de suprageleiders behooren. De door hen bepaalde overgangslijn doet echter vermoeden, dat de gevonden suprageleiding aan verontreinigingen moet worden toegeschreven. Metingen van W. MEISSNER en B. VOIGT hebben deze onderstelling bevestigd.

Na de ontdekking van de suprageleiding in legeringen van de niet-suprageleiders goud en bismuth zijn ook andere legeringen en verbindingen van niet-suprageleidende elementen onderzocht. Behalve bij de vaste oplossing van 4 % bismuth in goud (hoofdstuk II) werd door W. MEISSNER en H. FRANZ suprageleiding waargenomen bij CuS, VN, ZrN, WC, MoC en Mo₂C.

Bovendien is bij tal van legeringen en verbindingen met een suprageleidende komponent het optreden van de suprageleiding waargenomen.

We laten hieronder een lijst van al deze suprageleiders met de bijbehorende sprongpunten volgen.

Met L(eiden), B(erlijn) of T(oronto) is aangegeven, waar deze suprageleiders zijn onderzocht. (Zie verder de literatuurlijst onder 3 en 4. De cijfers achter L, B en T hebben betrekking op de nummering in de literatuurlijst onder 4, legeringen).

LIJST VAN SUPRAGELEIDERS

Hg	4.22° K.	L	Sn-Sb	4.0	L 2
Sn	3.71	L	Sn-Bi	3.80	L 2
Pb	7.2	L	Sn-Cd	3.60	L 2
Tl	2.37	L	Sn-Zn	3.65	L 2
In	3.37	L	Sn-As	4.0	T 8
Ga	1.05	L	Tl-Ag	2.65° K.	L 3
Ta	4.4	B	Tl-Cd	2.41	L 2
Th	1.5	B	Tl-Au	1.8	L 2
Ti	1.75	B	Pb-Bi	8.8	L, T 2,7
Nb	8.2	B	Pb-Sb	6.6	L, T 2,7
			Pb-Cd	7.2	T, L 2,5
Au-Bi	1.84	L	Pb-Ag	7.2	L, T 2,8
CuS	1.6	B	Pb-As	8.4	T 8
VN	1.3	B	Pb-P	7.8	T 8
ZrN	3.2	B	Pb-Au	7.0	L, T 2,8
WC	2.8	B	Pb-Ca	7.0	T 8
MoC	7.7	B	Pb-Li	7.2	T 8
Mo ₂ C	2.4	B	Pb-S	4.1	T 8
			Pb-Sn-Bi	8.5	T 7
Bi ₅ Tl ₃	6.5	L(T). 1,7	Pb-Sn-Bi-Cd	8.2	T 7
Sb ₂ Tl ₇	5.5	L(T). 2,8	Pb-As-Bi	9.0	T 8
Na ₂ Pb ₅	7.2	T 6	Pb-Bi-Sb	8.9	T 8
TiN	1.1 of 1.6	B 12	Pb-Bi-Sb-As	9.0	T 8
TiC	1.1	B 12	Ti-Zr	1.3	L 4
TaC	9.2	B 12			
NbC	10.1	B 12			

Uit deze resultaten blijkt, dat het aantal suprageleiders in de laatste jaren zeer sterk is toegenomen.

Men is echter nog niet in staat om te beslissen over de vraag, of alle electronengeleiders bij voldoende afkoeling supra-geleidend worden.

Uitbreiding van de onderzoeken tot nog lagere temperaturen is dan ook geboden.

We weten dus ook niet, of een electronengeleider al dan niet aan bepaalde eischen moet voldoen om bij voldoende afkoeling supra-geleidend te kunnen worden. Wij kunnen slechts trachten, na te gaan welke factoren gunstig zijn voor het optreden van de supra-geleiding.

§ 4 - *De plaats van de suprageleiders in het periodiek systeem.*

Om na te gaan, welke factoren gunstig kunnen zijn voor het optreden van de supra-geleiding ligt het voor de hand, in de eerste plaats te letten op de plaats van de suprageleiders in het periodiek systeem.

De Leidsche suprageleiders vormen ongetwijfeld een bepaalde groep in het periodiek systeem. Gallium, indium en thallium volgen elkaar op in een kolom, evenals tin en lood, terwijl indium en tin elkaar opvolgen in een rij evenals kwik, thallium en lood.

Bij de Berlijnsche suprageleiders kan men niet van groepvorming spreken. Titanium en thorium komen, gescheiden door zirconium en hafnium, in één kolom voor, terwijl niobium direct boven tantalium staat.

Deze plaatsing van de suprageleiders in het periodiek systeem voert niet tot een gemakkelijke onderscheiding van factoren, die gunstig zijn voor het optreden van de supra-geleiding. Het is daarom van belang, den invloed van bepaalde factoren direct na te gaan.

In de eerste plaats komt hiervoor in aanmerking de beteekenis van het kristalrooster voor het optreden van de supra-geleiding.

§ 5 – *Onderzoekingen over de beteekenis van het kristalrooster voor het optreden van de suprageleiding.*

Door onderzoekingen, die wij in dit proefschrift beschreven (grauw tin, legeringen), konden wij den invloed van het kristalrooster op de suprageleiding direct nagaan.

Als resultaat van deze en van enkele andere onderzoekingen kunnen wij de volgende regels opstellen.

1° Toestandsveranderingen van een suprageleidend metaal, waarbij geen structuurverandering van het kristalrooster optreedt, hebben weinig invloed op het sprongpunt.

2° Toestandsveranderingen van het metaal, waarbij de structuur van het kristalrooster verandert, hebben zeer sterken invloed op het sprongpunt. Dit kan zelfs tengevolge hebben, dat wij geen suprageleiding meer kunnen waarnemen.

Ter bevestiging van den eersten regel noemen wij het onderzoek van G. J. SIZOO en H. KAMERLINGH ONNES over den invloed van uitrekking en alzijdigen druk op de suprageleiding, waarbij slechts zeer kleine sprongpuntsveranderingen werden waargenomen.

Ter bevestiging van den tweeden regel herinneren wij eraan, dat grauw tin (kubisch rooster) bij 1.8°K. nog niet suprageleidend is, terwijl wit tin (tetragonaal rooster) bij 3.71°K. suprageleidend wordt.

Beide regels worden ook bevestigd door het onderzoek van legeringen. Ter illustratie hiervan willen wij nog enkele sprekende resultaten resumeeren.

Wanneer men in het tetragonale rooster van wit tin 8 % der tinatomen vervangt door bismuthatomen, wordt het sprongpunt minder dan 0.1° verhoogd.

Wanneer men in het rooster van wit tin 8 % der tinatomen vervangt door antimoonatomen, stijgt het sprongpunt van 3.7° K. tot 4.0° K. De aanwezigheid van het antimoon bevordert in dit rooster dus het optreden van de suprageleiding. Een intermediaire vaste oplossing van 40 atoomprocent antinoom in tin, die een ander kristalrooster heeft dan wit tin, is echter bij 2° K. nog niet suprageleidend.

Een vaste oplossing van 15 % antimoon in thallium, die een ander kristalrooster heeft dan zuiver thallium, is boven 4.2° K. reeds suprageleidend, terwijl zuiver thallium bij 2.37° K. suprageleidend wordt.

Door onderlinge vergelijking van verschillende metalen kwam KAMERLINGH ONNES tot de conclusie, dat een groote atoom-afstand en een losse binding van de atomen aan de roosterpunten kenmerkend zijn voor de Leidsche suprageleiders tin, indium, kwik, thal-

lium en lood. Zonder meer mag men echter deze eigenschappen nog niet als gunstige factoren voor het optreden van de suprageleiding beschouwen, omdat daarvoor de verschijnselen van den invloed van het kristalrooster op de suprageleiding te gecompliceerd zijn.

Zoo heeft grauw tin een kleinere dichtheid, dus een grootere gemiddelde atoomafstand dan wit tin en ook zijn de atomen er lossers aan de roosterpunten gebonden dan bij wit tin. Ondanks deze omstandigheden wordt grauw tin niet of eerst bij veel lager temperatuur suprageleidend. Misschien speelt hierbij een rol de omstandigheid, dat bij wit tin de maximale atoomafstand (loodrecht op de tetragonale as) grooter is dan bij grauw tin.

Onze onderzoekingen hebben dus geleerd, dat de ligging van het sprongpunt ten nauwste samenhangt met de eigenschappen van het kristalrooster. Het verdere onderzoek zal erop gericht moeten zijn, om op te sporen waarom het eene kristalrooster gunstiger is voor het optreden van de suprageleiding dan het andere.

§ 6 – *De magnetische verstoring van de suprageleiding.*

Zeer veel belang hebben voor de kennis van den suprageleidenden toestand de verschijnselen van de magnetische verstoring.

Door een voldoende sterk magneetveld kan men de suprageleiding verstoren en den weerstand tot een bepaalde maximale waarde terugbrengen¹). Bij het onderzoek van de magnetische verstoring bij kwik door W. J. DE HAAS, G. J. SIZOO en H. KAMERLINGH ONNES is duidelijk gebleken, dat de lijn, die deze maximale teruggebrachte weerstand als functie van de temperatuur weergeeft, den vorm heeft van een extrapolatiekromme beneden het sprongpunt van de normale weerstandslijn. Ook bij de andere suprageleiders, voor zoover onderzocht, is dit het geval.

Men leert uit dit verschijnsel, dat de toe-

¹ Hierbij is afgezien van de weerstandsvermeerdering, die bij alle metalen bij zeer hoogee veldsterkten optreedt.

stand, waarbij in het magneetveld de weerstand tot zijn maximale waarde is teruggebracht, als gelijk of zeer weinig verschillend van den toestand van normalen weerstand moet worden beschouwd.

De overgang van den suprageleidenden naar dezen „normalen” toestand en omgekeerd hebben wij in hoofdstuk II bij eenkristaldraden uitvoerig nagegaan.

De vorm van de magnetische overgangsfiguur wordt in de eerste plaats bepaald door de richting van het magneetveld t.o.v. de draadas en is voor de longitudinale verstoring dan ook geheel anders dan voor de transversale verstoring.

Bovendien is bij de transversale verstoring de meetstroomsterkte nog van grooten invloed op de overgangsfiguur, wat bij de longitudinale verstoring niet het geval is.

Door deze onderzoeken met eenkristaldraden zijn de verschijnselen van de magnetische verstoring duidelijk uitgekomen. Verdere onderzoeken zullen in de eerste plaats ten doel moeten hebben om een interpretatie van het verschil tusschen de longitudinale en de transversale overgangsfiguur mogelijk te maken.

§ 7 - *Temperatuurafhankelijkheid van de magnetische verstoring*

Bij verlaging van de temperatuur verschuift de magnetische overgangsfiguur naar hogere veldsterkten.

Deze temperatuurafhankelijkheid van de magnetische verstoring is zeer belangrijk, omdat zij wijst op een stabilisatie van de suprageleiding bij afkoeling beneden het sprongpunt ¹⁾.

In hoofdstuk IV vonden wij, dat bij suprageleidende legeringen de magnetische drempelwaarde per graad temperatuurdaling meer toeneemt dan bij zuivere suprageleidende metalen.

¹ Van zeer veel belang zijn hiervoor ook de onderzoeken van W. J. DE HAAS en H. BREMMER over de warmtegeleiding van tin.

Ofschoon de normale electriciteitsgeleiding in legeringen steeds moeilijker plaats heeft dan in zuivere metalen, kan de suprageleiding er veel sterker gestabiliseerd in optreden.

Zoo was een vaste oplossing van 35 % bismuth in lood bij 1.88° K. nog suprageleidend in een veld van 21150 gauss, terwijl zuiver lood bij deze temperatuur in een veld van 1000 gauss reeds zijn weerstand terugkrijgt.

LITERATUURVERZICHT

- 1°. *Onderzoekingen over de vraag, of bij het optreden van de suprageleiding ook andere eigenschappen van het metaal veranderen.*
- W. H. KEESOM en H. KAMERLINGH ONNES. On the question of the possibility of a polymorphic change at the point of transition into the superconductive state. Leiden Comm. 174b.
- W. J. DE HAAS en M. KINOSHITA. Rigidity of superconductive metals. Leiden Comm. 187b.
- W. H. KEESOM en J. N. VAN DEN ENDE. Measurements of the atomic heats of lead and bismuth. Leiden Comm. 203d.
- J. C. MAC LENNAN, R. G. HUNTER en J. H. MAC LEOD. On the photoelectric effect with lead and mercury at low temperatures. Trans. Roy. Soc. Can. Serie III, Vol. XXIV, Sect. III, 1930.
- J. C. MAC LENNAN, J. H. MAC LEOD en J. O. WILHELM. On the scattering and absorption of electrons by lead in the superconducting state. Trans. Roy. Soc. Can. Serie III, Vol. XXIII, Sect. III, 1930.
- W. J. DE HAAS en H. BREMMER. On the conductivity of heat of lead and tin at low temperatures. Leiden Comm. 214d.
- 2°. *Onderzoekingen vanden suprageleidendentoe-stand zelf.*
- H. KAMERLINGH ONNES. The imitation of an Ampère molecular current or of a permanent magnet by means of a supra-conductor. Leiden Comm. 140b en c.
- H. KAMERLINGH ONNES. The persistence of currents without electro-motive force in supra-conducting circuits. Leiden Comm. 141b.
- H. KAMERLINGH ONNES. Les superconducteurs et le modèle de l'atome Rutherford-Bohr. Leiden Comm. Suppl. 44a.
- H. KAMERLINGH ONNES. Rapport sur de nouvelles expériences avec les supraconducteurs. Leiden Comm. 50a.

H. A. LORENTZ. On the motion of electricity in a spherical shell placed in a magnetic field. Leiden Comm. 50b.

W. TUYN. Quelques essais sur les courants persistants. Leiden Comm. 198.

3°. Worden alle electronengeleiders bij voldoende afkoeling suprageleidend of is dit slechts bij een speciale groep het geval?

Kwik

H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. 120b.

" Leiden Comm. 122b.

" Leiden Comm. 124c.

" Leiden Comm. 133a, b en c.

Tin

H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. 133d.

Zie ook: W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. 181.

Lood

H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. 133d.

Zie ook: W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. 160b.

Thallium

H. KAMERLINGH ONNES en W. TUYN. Leiden Comm. 160a.

Zie ook: W. J. DE HAAS en J. VOOGD. Leiden Comm. 212d.

Indium

W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. 167a.

Zie ook: W. J. DE HAAS en J. VOOGD. Leiden Comm. 212d.

Gallium

W. J. DE HAAS en J. VOOGD. Leiden Comm. 193b.

" " " Leiden Comm. 199d.

Tantalium

W. MEISSNER Zs. f. Phys. 61, 191, 1930.

Zie ook: J. C. MAC LENNAN, L. E. HOWLETT en J. O. WILHELM.

Trans. Roy. Soc. Can. Serie III, Bd. 23, Sect. III, 287, 1929.

Thorium

W. MEISSNER. Zs. f. Phys. 61, 191, 1930.

Zie ook: W. J. DE HAAS en P. M. VAN ALPHEN. Leiden Comm. 212e.

Titanium

W. MEISSNER. Zs. f. Phys. 60, 181, 1930.

Zie ook: W. J. DE HAAS en P. M. VAN ALPHEN. Leiden Comm. 212e.

Niobium

- W. MEISSNER en H. FRANZ. Zs. f. Phys. 63, 558, 1930.
 Zie ook: J. C. MAC LANNAN, L. E. HOWLETT en J. O. WILHELM.
 Trans. Roy. Soc. Can. Serie III, Vol. XXIII, Sect. III, 287, 1929.

Ruthenium

- J. C. MAC LANNAN, J. F. ALLEN en J. O. WILHELM.
 Trans. Roy. Soc. Can. Serie III, Vol. XXIII, Sect. III, 283, 1929.
 W. MEISSNER en B. VOIGT. Ann. d. Phys. 7, 917, 1930.

Goud-bismuth

- W. J. DE HAAS, EDM. V. AUBEL en J. VOOGD. Leiden Comm. 197a.
 " " " " Leiden Comm. 197c.

Kopersulfide

- W. MEISSNER, Zs. f. Phys. 58, 570, 1929.
 VN, ZrN, WC, MoC en Mo₂C
 W. MEISSNER en H. FRANZ. Zs. f. Phys. 65, 30, 1930.

Samenvattingen

- W. TUYN. Leiden Comm. Suppl. 58.
 W. MEISSNER en B. VOIGT. Ann. d. Phys. 7, 761 en 892, 1920.
 H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. Suppl. 44a en 50a.

4°. Onderzoekingen over mogelijke beïnvloeding van de suprageleiding.

Magnetische verstoring

a. bij zuivere metalen.

- H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. 133a.
 " Leiden Comm. 139f.
 W. TUYN en H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. 174a.
 G. J. SIZOO, W. J. DE HAAS en H. KAMERLINGH ONNES.
 Leiden Comm. 180c.
 W. J. DE HAAS, G. J. SIZOO en H. KAMERLINGH ONNES.
 Leiden Comm. 180d.
 W. TUYN. Leiden Comm. 191b.
 W. J. DE HAAS en J. VOOGD. Leiden Comm. 191d.
 W. J. DE HAAS en J. VOOGD. Leiden Comm. 212c.

b. bij legeringen.

- W. J. DE HAAS en J. VOOGD. Leiden Comm. 199c.
 " " " " Leiden Comm. 208b.
 " " " " Leiden Comm. 214b.

Elastische deformatie en Kristalrooster

- G. J. SIZOO en H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. 180b.
 W. G. DE HAAS, G. J. SIZOO en J. VOOGD. Leiden Comm. 187d.

Leggeeringen

1. EDM. v. AUBEL, W. J. DE HAAS en J. VOOGD. Leiden Comm. 193c.
2. W. J. DE HAAS, EDM. v. AUBEL en J. VOOGD.
Leiden Comm. 197a, b, c, en d.
3. W. J. DE HAAS, EDM. v. AUBEL en J. VOOGD. Leiden Comm. 208a.
4. W. J. DE HAAS en P. M. VAN ALPHEN. Leiden Comm. 212e.
5. J. C. MAC LENNAN, C. D. NIVEN en J. O. WILHELM.
Phil. Mag. 6, 678, 1928.
6. J. C. MAC LENNAN, L. E. HOWLETT en J. O. WILHELM.
Trans. Roy. Soc. Can. Serie 3, Vol. XXIII, Sect. III, 1929.
7. J. C. MAC LENNAN, J. F. ALLEN en J. O. WILHELM.
Trans. Roy. Soc. Can. Serie 3, Vol. XXIV, Sect. III, 1930.
8. J. C. MAC LENNAN, J. F. ALLEN en J. O. WILHELM.
Trans. Roy. Soc. Can. Serie 3, Vol. XXIV, Sect. III, 1930.
9. J. C. MAC LENNAN, J. F. ALLEN en J. O. WILHELM.
Phil Mag. 10, 500, 1930.
10. W. MEISSNER. Zs. f. Phys. 58, 570, 1929.
11. „ Zs. f. Phys. 64, 581, 1930.
12. W. MEISSNER en H. FRANZ. Zs. f. Phys. 65, 30, 1930.

- 5°. Onderzoekingen over den overgang van den toestand van normalen weerstand naar den supra-geleidenden toestand.

Thermische overgangslijn

- H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. 133a.
 W. J. DE HAAS en J. VOOGD. Leiden Comm. 214c.

Magnetische overgangsfiguur

- G. J. SIZOO, W. J. DE HAAS en H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. 180c.
 W. J. DE HAAS, G. J. SIZOO en H. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. 180d.
 W. J. DE HAAS en J. VOOGD. Leiden Comm. 191d.
 W. J. DE HAAS en J. VOOGD. Leiden Comm. 214c.

SUMMARY

CHAPTER I

Pure gallium becomes supraconductive at 1.05° K. We discussed the change in the resistance-curve of a metal, caused by adding a small amount of a superconductive metal:

(Ga + 0.16 % In: fig. 1, table 1, pg 8 and 9;

Ga + 0.3 % In: fig. 2, table 2, pg 10;

pure Ga : fig 3, table 3, pg 14).

Grey tin (cubic lattice) is not yet superconductive et 1.8° K. (White tin has a tetragonal lattice and becomes superconductive at 3.70° K.)

The transition from normal conductivity to superconductivity of single-crystalwires of white tin has been investigated.

We found, that the thermal transition-curve is determined by the crystalline state of the wire and by the magnetic field, induced in the wire by the measuring-current.

For the influence of the crystalline state see fig. 4, pg. 24. The resistance of the polycrystalline wire Sn-1922-M vanishes within 0.03°; the resistance of the wire Sn-5-'30, containing only some crystallites, vanishes within 0,01°; the resistance of the good single-crystalwire Sn-10-'30 vanishes within less than 0.002°.

For the influence of the measuring current on the thermal transition-curve of a single-crystalwire see fig. 5, pg 26.

By extrapolation was found, that at infinitely small measuring-current the resistance of good single-crystalwires vanishes within 0.0005°.

So we may conclude, that the transition from normal conductivity to superconductivity is a discontinuous phenomenon.

The transition point was found to be independant of the oriëntation of the tetragonal acsis of the tin-crystal with respect to the acsis of the wire (tables 6—10, pg 30—32).

CHAPTER II

Several individual phases of alloys with one or two superconductive components have been investigated.

Two cases may be distinguished

A - The phase has another crystal-lattice than the pure superconductive component.

Then we found important changes of the phenomenon of superconductivity.

In some cases the resistance remained constant down to the lowest temperatures (Ag₃Sn, Cu₄Sn, Cu₃Sn, AuSn, SbSn, Sb₂Sn₃).

In other cases we found a considerable change of the transition-point.

(Bi_5Tl_3 and Sb_2Tl_7 are already superconductive at 4.2°K ., whereas the transition-point of pure thallium is 2.37°K .)

B - The phase has the same crystal-lattice as the pure superconductive component (dilute solid solutions in superconductive metals).

Only small variations of the transition-point have been observed.

An increase of the transition-temperature was observed for: Sn + Bi, Tl + Cd, Tl + Ag; a decrease was observed for: Sn + Cd, Sn + Zn, Tl + Au (Tables 19—26; fig. 9, pg 49; fig. 12, pg 55).

Alloys of the non-superconductive metals gold and bismuth appeared to become superconductive. We could establish the fact that these phenomena of superconductivity are due to the presence of a solid solution of 4 % bismuth in gold in these alloys. This solid solution becomes superconductive at 1.84°K . (Tables 29—37; fig. 13, pg 58; fig. 14, pg 65; fig. 15 and 16 pg 66).

CHAPTER III

We observed the hysteresis-phenomenon in the magnetic transition-figures of indium, lead and thallium. (fig. 17, pg 71; fig. 18, pg 72; table 40, pg 74).

For thallium we also measured the dependance of the magnetic disturbance of the temperature. (fig. 19, pg 75).

The longitudinal and the transversal magnetic disturbance of the superconductivity in single-crystalwires of tin has been investigated. A typical transition-figure for the longitudinal magnetic disturbance is given in fig. 20, pg 78, and for the transversal magnetic disturbance in fig. 21, pg 80.

The character of the longitudinal transition-figure is independant of the measuring-current, whereas the character of the transversal transition-figure is dependant on the measuring-current. (See table 42, pg 81).

The orientation of the tetragonal axis of the tin-crystal with respect to the axis of the wire has no influence on the character of the longitudinal and of the transversal magnetic transition-figure.

CHAPTER IV

We could establish as a general rule, that for superconductive alloys the magnetic threshold-value as a function of temperature increases more rapidly than for pure superconductors.

This rule has been deduced from measurements of the following alloys: Bi_5Tl_3 , Sb_2Tl_7 , Sn + Bi, Sn + Cd, Sn + Sb, Pb + Bi, Pb + Tl, Pb + Hg, Au + Bi, Pb + Sn + Bi, Pb + Sn + Bi + Cd.

As a remarkable case we mention, that a solid solution of 35 % bismuth in lead is still superconductive in a magnetic field of 21150 gauss at 1.88°K . (fig. 22, pg 87 — fig. 29, pg 100; table 43, pg 87 — table 57, pg 104).

