Aus der Kommission für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Herrsching (Obb.)

Elektrisches und magnetisches Verhalten von Nb₃Sn im Übergangsgebiet zur Supraleitung

Von

WERNER WIEDEMANN

Mit 15 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. Januar 1958)

Vollzylindrische Proben der intermetallischen Verbindung Nb₃Sn wurden unter verschiedenen Bedingungen hergestellt und ihre Übergangskurven zur Supraleitung für Magnetfluß und Widerstand bestimmt. Bei Flußmessungen im longitudinalen Magnetfeld mit zusätzlicher Strombelastung der Proben ergab sich der sog. paramagnetische Effekt.

Einleitung

Die Untersuchungen über den paramagnetischen Effekt an Supraleitern — das Auftreten einer Verstärkung des longitudinalen magnetischen Flusses in einer zylindrischen Probe, wenn diese gleichzeitig einem relativ starken axialen Belastungsstrom und einem dazu parallelen Magnetfeld ausgesetzt ist — beschränkten sich bisher im wesentlichen auf reine Metalle [1] bis [5].

Die Meßergebnisse führten unter anderem zu der Beziehung [4]

$$J_0 = J_r + \gamma^* \cdot \pi \cdot d \cdot H. \tag{1}$$

Hierbei ist J_g eine für jeden Supraleiter charakteristische Grenzstromstärke, unterhalb der keine Flußverstärkung vorhanden ist, J_0 die bei gegebenem äußerem Längsfeld H erforderliche Mindeststromstärke, bei der gerade Flußverstärkung auftritt, d der Durchmesser der Probe und γ^* eine vom Material abhängige Konstante. Diese Beziehung wurde auch durch andere Forscher bestätigt [6] bis [9]. In Tabelle 1 sind für eine Anzahl reiner Metalle die für J_g und γ^* ermittelten Werte aufgeführt.

Eine genauere Theorie des paramagnetischen Effektes wurde von H. MEISSNER entwickelt [10] bis [13]. Qualitativ ist der paramagnetische Effekt dadurch zu verstehen, daß sich das äußere longitudinale Magnetfeld und das kreisförmige Magnetfeld des Stromes zu einem schraubenförmigen Feld zusammensetzen, in dessen Richtung sich die supraleitenden Teilchen einstellen, so daß das Feld des Stromes eine longitudinale Komponente erhält.

WERNER WIEDEMANN:

Um die experimentellen Grundlagen auf eine möglichst breite Basis zu stellen, wurde im Herrschinger Institut begonnen, den paramagnetischen Effekt auch an supraleitend werdenden Verbindungen, deren sonstiges Verhalten dem der reinen Metalle sehr ähnlich ist, zu untersuchen. Einen ersten Beitrag dazu lieferte A. SELLMAIER mit seinen Untersuchungen an NbN [14]. Für eine NbN-Probe mit 49,7 Atom-% N₂ ergab sich J_g zu 2,35 Amp und γ^* zu 0,67. Diese Werte wurden allerdings an einer hohlzylindrischen Probe gemessen, die durch Nitrieren eines massiven Niobiumstäbchens von 4,5 mm Durchmesser hergestellt war. Die entstandene NbN-Schicht hatte eine maximale

Metall	Grenzstromstärke J_g Amp	γ*	Beobachter
Sn	16+07	0.83	THOMPSON
on	1,0 _ 0,7	0,05	STEINER
	1,2	0,07	SHIBUYA, TANUMA
In	0.3 ± 0.2	0.83	THOMPSON
TI	0.9 ± 0.3	0.83	Thompson
	0.6	0.37	STEINER
Hg	1,7	0,37	MEISSNER, W., u. Mitarb.
Al	$0,3 \pm 0,2$	1,0	MEISSNER, H.

Ί	`abelle	1

Dicke von nur 0,2 mm. Es war deshalb wünschenswert, auch Messungen des paramagnetischen Effektes an vollzylindrischen Proben einer supraleitend werdenden Verbindung durchzuführen. Die Herstellung solcher nitrierter Proben aus NbN mit Durchmessern von einigen Millimetern ist nach Versuchen von SELLMAIER nicht möglich. Mehr Aussicht auf Erfolg versprach die intermetallische Verbindung Nb₃Sn. Sie ließ sich mit ihrem hohen Sprungpunkt von etwas über 18° K auch leicht im Gebiet des flüssigen Wasserstoffes untersuchen.

1. Bereits vorliegende Untersuchungen an Nb₃Sn

Die intermetallische Verbindung Nb₃Sn wurde bereits von MATTHIAS u. Mitarb. dargestellt und untersucht [15]. Sie fanden, daß der Beginn der Sprungkurve bei $18,05 \pm 0,1^{\circ}$ K liegt. Nb₃Sn hat danach den höchsten bisher bekannten Sprungpunkt. Dieses Ergebnis stammt aus magnetischen Messungen (Selbstinduktionsmessungen) über den Abfall des Flusses an pulverförmigen Proben.

Die Verbindung entsteht bei Temperaturen zwischen 1200 und 1500°C aus den Komponenten Niobium und Zinn. Nb₃Sn besitzt β -Wolframstruktur, der Kristallform nach gehört es also zu einem speziellen kubischen System, dem A 15-Typ [16]. Die aus röntgenspektrographischen Aufnahmen bestimmte Gitterkonstante beträgt 5,289 \pm 0,002 Å und die daraus ermittelte Idealdichte ist 8,92 g/cm³. Errechnet

man die aus der Vermengung der beiden Bestandteile sich durch einfache Mittelwertsbildung ergebende Dichte, so erhält man $\varrho_{3 \text{ Nb+Sn}} =$ 8,19 g/cm³. Daraus ist zu ersehen, daß bei der Reaktion eine Volumkontraktion eintritt und daß somit einige Schwierigkeiten bei der Herstellung homogener, kompakter Proben zu erwarten sind.

2. Herstellung der Proben

Als Ausgangsmaterialien wurden Niobiumpulver und in Stangen gegossenes Zinn der Firma Johnson, Matthey & Co., London, verwendet. Das Nb-Pulver hatte eine mittlere Korngröße von ungefähr 0,1 mm und enthielt 0,1% Verunreinigungen. Sie bestanden im wesentlichen aus Tantal, Aluminium, Magnesium, Eisen und Kupfer waren in Spuren vorhanden. Das verwendete Zinn war sehr rein (99,997%). Es enthielt Spuren von Blei, Eisen, Arsen und Schwefel.

Nb und Sn wurden jeweils dem stöchiometrischen Verhältnis der Verbindung Nb₃Sn entsprechend (70,13 Gewichts-% Nb und 29,87 Gewichts-% Sn) in ein Röhrchen aus reinstem Quarzglas (99,999% SiO₂) eingewogen. Die Röhrchen waren einseitig zugeschmolzen, hatten einen Innendurchmesser von 4 mm und eine Länge von 120 mm. Das Zinn wurde vor dem Einbringen in das Quarzrohr im Vakuum zu Stäbchen von etwa 3 mm Durchmesser umgeschmolzen. Beim Einbringen der beiden Komponenten mußte darauf geachtet werden, daß das Zinnstäbchen rings von Niobiumpulver umgeben war. Das Nb-Pulver wurde im Quarzröhrchen so gut als möglich verdichtet, das Röhrchen anschließend mit einem lose passenden Stopfen aus Ouarz verschlossen. Die Proben wurden dann in einem bereits von SELLMAIER beschriebenen [17], von ihm konstruierten und im Herrschinger Institut gebauten Molybdän-Widerstandsofen, der Temperaturen bis über 1500°C und Drucke von einigen hundert atü zuläßt, zur Reaktion gebracht. Für den hier vorliegenden Verwendungszweck mußte der Ofen etwas umgebaut werden, um einen genügend langen Bereich gleicher Temperatur zu erhalten. Nach dem Umbau ergab sich mit einem Wolfram-Molybdän-Thermoelement, daß im leeren Ofen bei 1500° C innerhalb des Bereiches, der später von der etwa 5 cm langen Probe eingenommen wurde, die Temperatur von der Mitte nach den Enden zu um etwa 30° abfiel. Diese Temperaturdifferenz konnte in Kauf genommen werden, zumal zu erwarten war, daß sie noch zu einem beträchtlichen Teil durch die Wärmeleitung von Probe und Quarzrohr ausgeglichen wurde.

Nach dem Einsetzen der Proben wurde der Ofen auf Dichtheit geprüft und anschließend bei etwa 200° C etwa 1 Std lang evakuiert. Dann wurde nachgereinigtes Argon (99,9% Ar, 0,1% N₂, Spuren O₂, bezogen von der Firma Linde's Eismaschinen A.G.) als Schutzgas eingelassen. Der Schutzgasdruck während des Betriebes des Ofens betrug etwa 30 atü. Er wurde so hoch gewählt, damit die Abdampfgeschwindigkeit des thermisch hochbelasteten Molybdänheizbandes nicht so groß war.

Die so hergestellten Proben wurden zwischen 1400 und 1500° C jeweils 4 bis 8 Std lang gesintert. Nach dem Ausschalten des Heizstromes kühlten sie sich im Verlauf einiger Stunden im Ofen auf nahezu Zimmertemperatur ab. Es zeigte sich, daß das in Stäbchenform eingebrachte Zinn restlos verschwunden war. Auch an den kälteren Stellen des Ofens fanden sich keine Kondensationsspuren des Zinns. Wahrscheinlich wurde das Zinn bereits bei niedriger Temperatur in flüssigem Zustand von dem Nb-Pulver durch Kapillarkräfte aufgesaugt und reagierte dann bei den hohen Temperaturen mit Nb zu der intermetallischen Verbindung Nb₃Sn.

Die auf diese Weise entstandenen Proben hatten ein mattgraues, teilweise bläulich-metallisches Aussehen, waren ziemlich porig und besaßen keine allzu große mechanische Festigkeit. Ihre Dichte lag, je nach dem Grad des Einstampfens des Nb-Pulvers in das Quarzröhrchen, zwischen 5,34 g/cm³ und 6,14 g/cm³, was einem Porenvolumen von 40 bzw. 31%, bezogen auf die Idealdichte von 8,92 g/cm³, entsprach.

Die an späterer Stelle angeführten Ergebnisse der Widerstandsmessungen (Abschnitt 4) zeigten, daß diese Proben zwar alle bei etwas über 18° K supraleitend wurden, jedoch ein verhältnismäßig breites Übergangsintervall besaßen (s. Fig. 2). Es wurde deshalb versucht, durch Wahl anderer Herstellungstemperaturen ein kleineres Übergangsintervall zu erreichen. Dabei ergab sich, wie aus den später aufgeführten Messungen ersichtlich, daß bei 1250° C hergestellte Proben ein wesentlich kleineres Übergangsintervall aufwiesen. Es wurden daraufhin alle weiteren Proben bei etwa 1250° C Sintertemperatur und 6 Std Sinterdauer hergestellt. Für die bei den niedrigeren Temperaturen erzeugten Proben konnte ein im Herrschinger Institut vorhandener Heraeus-Rohrofen ohne hohen Druck des Schutzgases verwendet werden. Dieser hatte gegenüber dem vorstehend beschriebenen Ofen den Vorteil eines größeren Nutzvolumens und eines größeren konstanten Temperaturfeldes, so daß mehrere Proben gleichzeitig hergestellt werden konnten. Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines geeichten Pt-PtRh Thermoelementes. Als Schutzgas für die Heizwicklung wurde reinster mit P2O5 getrockneter Wasserstoff verwendet. Die Proben selbst befanden sich in einem gasdichten Rohr aus Pythagorasmasse, durch welches ständig etwas nachgereinigtes Argon unter einem Druck von etwa 20 mm Wassersäule als Schutzgas strömte.

Auch die auf diese Weise gewonnenen Proben hatten aber geringe Dichte. Die an ihnen vorgenommenen magnetischen Messungen zeigten noch keinen paramagnetischen Effekt. Um Nb₃Sn-Proben mit größerer Dichte herzustellen, wurde zunächst ein Stäbchen aus gepreßtem Nb-Pulver im Zinnbad bei etwa 1250° C zur Reaktion gebracht. Es zeigte sich dabei, daß die Reaktionsgeschwindigkeit viel zu gering war, um auch nur annähernd vollzylindrische Proben zu erhalten. Es läßt sich bestenfalls eine dünne Oberflächenschicht von Nb₃Sn erreichen. Ein Versuch, Nb₃Sn zu schmelzen, schlug fehl; denn es ergab sich, daß sich die Verbindung vorher zersetzt und das Zinn dabei in Form von kleinen Kügelchen wieder ausgeschieden wird.

Weiter wurde nun versucht, Proben mit höherer Dichte dadurch zu gewinnen, daß man bereits gesinterte Proben wieder zerpulvert und dann anschließend in einer geeigneten Vorrichtung preßt. Hierfür wurde eine Preßvorrichtung gebaut, die es gestattete, rechteckige Proben von 50 mm Länge und 4 mm Breite zu pressen, wobei die entstandene Höhe von der eingefüllten Pulvermenge abhing. Der größte Druck der mit dem auf etwa 60 Rockwell gehärteten Druckstempel ohne Beschädigung desselben übertragen werden konnte, betrug etwa 17500 Atm.

Vor dem Zerpulvern der Proben wurden jeweils die Sprungtemperatur und die Breite des Übergangsintervalles geprüft. Es wurden nur Proben mit einem engen Übergangsintervall, also solche, die bei 1250° C hergestellt worden waren, zum Pressen verwendet. Die für das Pressen vorgesehenen Proben wurden in einer Reibschale zu einem Pulver mit einer mittleren Korngröße von etwa 0,01 mm zermahlen. Durch Pressen des Nb₃Sn-Pulvers gelang es, Stäbchen bis zu einer Dichte von 7,70 g/cm³ herzustellen. Es zeigte sich, daß trotz Anwendung nahezu gleicher Preßdrucke Proben mit verschiedener Dichte entstanden. Dies war vermutlich auf die nicht unerhebliche Haftreibung des Pulvers an den Wänden der Vorrichtung zurückzuführen. Dieser Einfluß der Wandreibung hätte durch die Herstellung flacher Proben merklich verringert werden können. Solche dünne Proben wären aber für die beabsichtigten Messungen nicht brauchbar gewesen.

Ein Fließen bzw. Verschweißen des Pulvers trat bei diesen Drucken noch nicht auf. Die erreichte mechanische Festigkeit hätte die Durchführung der gewünschten Messungen nicht zugelassen. Deshalb wurden die Proben nochmals unter denselben Bedingungen wie bei ihrer ersten Herstellung gesintert (1250° C, 6 Std). Nach dieser Behandlung hatten die zunächst rechteckigen Proben eine ausreichende mechanische Festigkeit, so daß sie mit einer Siliziumcarbidscheibe rund geschliffen werden konnten. Beim Sintern der gepreßten rechteckigen Stäbe trat eine merkliche Volumvergrößerung und damit eine Verringerung der Dichte auf. Die Dichte der Probe 14 z.B. betrug nach dem Pressen 7,70 g/cm³ und verringerte sich durch das nochmalige Sintern auf 7,54 g/cm³, entsprechend einem Porenvolumen von 15,5%. Die gepreßten rechteckigen Proben hatten an ihren Außenflächen ein metallisch glänzendes Aussehen, im Inneren dagegen war die porige Struktur noch deutlich sichtbar. Die vorgenannte Probe 14 wurde nach Ausführung von elektrischen und magnetischen Messungen rundgeschliffen. Dabei zeigte sich wiederum eine Dichteminderung von 7,54 g/cm³ auf 7,34 g/cm³. Daraus ist wieder zu schließen, daß der angewandte Preßdruck nicht ausreichte, um die Fließgrenze des Probenmaterials zu überschreiten. Das Zerpulvern, Pressen und nochmalige Sintern ergab die Möglichkeit, ein eventuell in dem Ausgangsmaterial zunächst noch vorhandenes Konzentrationsgefälle an Zinn durch die beim Zerpulvern eingetretene Vermischung auszugleichen. Widerstandsmessungen an diesen Proben ergaben (Abschnitt 4), daß sich durch das Pressen und nochmalige Sintern die Lage des Sprungpunktes und die Breite des Übergangsintervalles nicht verändert hatte. Die so hergestellten Proben mit höherer Dichte zeigten nun unter Strombelastung im longitudinalen Magnetfeld eine deutliche Flußverstärkung im Übergangsgebiet zur Supraleitung, so daß an ihnen die gewünschten Messungen mit verschiedenen Feldern und Belastungsströmen durchgeführt werden konnten.

3. Aufbau der Meßanordnung

Zur Messung des elektrischen Widerstandes und des magnetischen Flusses wurde die in Fig. 1 schematisch gezeigte Anordnung, die ähnlich der von MEISSNER u. Mitarb. verwendeten war, benützt.

Die zu untersuchende zylindrische Nb₃Sn-Probe P befand sich in der Achse des Kryostaten. Sie wurde von zwei Kupferstäbchen R_1 und R_2 gehalten, die zugleich die Zuleitungen für den Belastungsstrom waren. Um unnötige Übergangswiderstände zu vermeiden, wurde die Probe an den Enden elektrolytisch verkupfert und mit den Stromzuführungen weich verlötet. Zur Widerstandsmessung dienten zwei an P angebrachte Potentialklemmen V_1 und V_2 . Der Widerstand wurde durch Vergleich des Spannungsabfalls an der Probe mit dem Spannungsabfall an einem im selben Stromkreis liegenden Normalwiderstand mit einem Diesselhorstschen Kompensationsapparat gemessen. Vorhandene Thermokräfte wurden dabei durch Kommutieren des Stromes eliminiert.

Die Messung des magnetischen Flusses erfolgte ballistisch mit einem Supergalvanometer der Firma Siemens & Halske. Durch Kommutieren des durch die Feldspule A fließenden Stromes wird in der auf P befindlichen Induktionsspule B ein Spannungsstoß induziert, der dem magnetischen Fluß durch die Probe proportional ist.

Die Feldspule besaß 3320 Windungen aus Cu-Draht von 0,3 mm Durchmesser und hatte als Wickelkern ein sechsfach parallel zur Achse geschlitztes Kupferrohr, das gleichzeitig zur Rückleitung der relativ starken Belastungsströme in den Proben diente. Die Art der Rückleitung wurde, wie bei früheren ähnlichen Messungen im Institut, so gewählt, um eine Feldverzerrung durch die Stromrückführung zu vermeiden. Durch die Längsschlitze werden Wirbelströme beim Umpolen des äußeren Feldes verhindert.

Die Induktionsspule B besaß 10000 Windungen aus Cu-Draht von 0,06 mm Durchmesser und hatte Abgriffe bei 5000 und 2500 Windungen,

um bei verschiedenen äußeren Feldern mit annähernd derselben Empfindlichkeit messen zu können.

Der Widerstand der Nb₂Sn-Proben bei 20° K betrug durchweg etwa $3 \cdot 10^{-4} \Omega$ (Widerstand bei Zimmertemperatur etwa $2 \cdot 10^{-3} \Omega$). Durch Belastungsströme von 40 Amp wurde demnach bei Flüssig-Wasserstofftemperatur eine Joulesche Wärme von etwa 0,11 cal/sec erzeugt. Um trotzdem eine einwandfreie Temperaturmessung zu ermöglichen, mußte für gute Wärmeabfuhr gesorgt werden. Die Probe wurde deshalb von einem Strom flüssigen Wasserstoffs mit konstanter Temperatur umspült. Dies wurde mittels eines Turbinenrührers C erreicht, der ständig durch den Spalt zwischen Probe und Induktionsspule flüssigen Wasserstoff pumpte. Bei einer maximal zulässigen Erwärmung der Probe von 0,01° gegenüber der Badflüssigkeit mußte der Rührer eine Flüssigkeitsmenge von etwa 4 Liter/min fördern.

Um bei den Messungen mit großen Stromstärken die Wärmezufuhr zum flüssigen Wasserstoff durch die Stromzulei-

tungen möglichst gering zu halten, wurde der gesamte H_2 -Kryostat in flüssigen Stickstoff getaucht und die Stromzuführungen mit ihm vorgekühlt. Die günstigsten Abmessungen für die Verbindungsleitungen aus Cu zwischen der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und der des flüssigen Wasserstoffs wurden nach der von W. MEISSNER [18] angegebenen Methode berechnet.

Die Temperatur wurde durch Regeln des Dampfdruckes über dem Flüssigkeitsbad mittels eines Nadelventils grob eingestellt. Zur Feinregulierung diente eine am Boden des Kryostaten angebrachte Widerstandheizung H. Die Temperatur wurde mit einem gesonderten H₂-Dampfdruckthermometer bestimmt, dessen Kondensationsgefäß K



Fig. 1. Versuchsapparatur

unmittelbar neben der Feldspule A angebracht war. Die Übereinstimmung der vom Dampfdruckthermometer angezeigten mit der an der Probe herrschenden Temperatur konnte durch Messungen bei fallender und bei steigender Temperatur mit verschiedenen Belastungsströmen nachgewiesen werden. Die Bestimmung der Temperatur erfolgte mittels der von HENNING angegebenen Dampfdruckkurve [19].

Der Stand des flüssigen Wasserstoffs im Kryostaten wurde durch einen mit einem Gegengewicht entlasteten Schwimmer S angezeigt.

4. Widerstandsmessungen und ihre Ergebnisse

An sämtlichen Proben, die nach den bereits beschriebenen Methoden hergestellt waren, wurden vor den magnetischen Messungen jeweils Widerstandsmessungen durchgeführt, um neben der Lage des Sprung-

Probe	Herstellungs- Temperatur °C	Übergangs- Temperatur °K	Intervall des steilen Abfalls Grad	Strom Amp	Widerstands- verhältnis $\frac{R_{18,2}}{R_{223}}$	Dichte g/cm³
	1					
1	1500	18.18	0.36	1	$9.8 \cdot 10^{-2}$	5.34
2	1400	18.18	0.14	1	$10.4 \cdot 10^{-2}$	5.64
3	1400	18,18	0.14	0.5	$12.0 \cdot 10^{-2}$	6.63
7	1400	18 24	0.16	0,5	$16.5 \cdot 10^{-2}$	-,-5
8	1400	18.23	0.14	0,5	$15,5 \cdot 10^{-2}$	647
	1400	10,25	0,14	0,5	$10, 5, 10^{-2}$	6 10
11	1280	10,00	0,04	0,5	20,0 * 10 -	0,10
13	1240	18,07	0,04	0,5	$18,0 \cdot 10^{-2}$	6,00
14	1250	18,08	0,05	0,5	$18,4 \cdot 10^{-2}$	7,54
16	1240	18,04	0,04	0,5	14,5 · 10 ⁻²	7,18

Tabelle	\mathcal{L}

$$R_{293} \sim 2 \cdot 10^{-3} \Omega.$$

punktes und der Breite des Übergangsintervalls auch Aufschluß über den jeweiligen Restwiderstand zu erhalten.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Widerstandsmessungen für einige Proben aufgeführt.

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die bei hohen Temperaturen gesinterten Proben ein merklich breiteres Übergangsintervall besaßen als die bei 1250°C hergestellten. In Fig. 2 sind an fünf verschiedenen Proben gemessene Übergangskurven aufgetragen. Für die bei 1400°C gesinterten Nb₃Sn-Proben liegt der Beginn des steilen Widerstandsabfalles bei 18,20 \pm 0,05°K, die Breite ΔT_c — des steilen Abfalles beträgt 0,15°. Die bei etwa 1250°C gewonnenen Proben haben durchweg eine etwas niedrigere Übergangstemperatur. Bei ihnen beginnt der Bereich des steilen Widerstandsabfalles bei 18,07 \pm 0,05°K und hat im Mittel eine Breite von 0,04°. Damit ist sie in derselben Größenordnung wie bei reinen Metallen. Aus dieser geringen Intervallbreite kann vermutet werden, daß sich unter den genannten Herstellungsbedingungen eine definierte intermetallische Verbindung gebildet hat. Bei anderen supraleitend werdenden Verbindungen, wie z.B. NbN, wurden bisher keine so schmalen Übergangsintervalle gefunden. Der Grund für dieses Verhalten dürfte darin liegen, daß es speziell bei NbN schwierig ist, die Proben genau in stöchiometrischer Zusammensetzung, also 50 Atom-% Nb und 50 Atom-% N₂, darzustellen. Bei NbN ergaben sich je nach Stickstoffgehalt und Kristallstruktur der Verbindung verschieden breite



Fig. 2. Restwiderstand und Übergang zur Supraleitung für verschiedene Proben aus Nb₃Sn

Übergangsintervalle, z.B. war für eine Probe mit 44,8 Atom-% $N_2 \Delta T_c = 1.6^\circ$, für eine andere mit 49,7 Atom-% $N_2 \Delta T_c = 0.16^\circ [17]$.

Die Verbreiterung des Sprungintervalles der bei höheren Temperaturen hergestellten Proben kann möglicherweise darauf zurückzuführen sein, daß bei den hohen Temperaturen eine neue Kristallphase auftritt. Dafür spricht auch eine bläuliche Verfärbung der Probe, die sich nicht nur an der Oberfläche der Probe, sondern auch in ihrem Innern zeigt. Andererseits kann auch bereits eine teilweise Zersetzung auftreten; denn ein Schmelzversuch hat gezeigt, daß die Verbindung bei Temperaturen um 2000° C wieder in ihre Komponenten zerfällt.

Es lag auch die Vermutung nahe, daß die Verbreiterung des Sprungintervalles durch Verunreinigungen bedingt sein könnte. Aus diesem Grund wurde für eine Probe (11) an Stelle von spektralreinem Zinn nur gewöhnlich reines Zinn verwendet. Aber auch diese Probe, die ebenfalls bei 1250° C gesintert worden war, hatte ein Übergangsintervall von nur $0,04^{\circ}$, wie dies aus der in Fig. 3 gezeigten Sprungkurve ersichtlich ist. Es scheint also, daß die in dem Zinn enthaltenen Verunreinigungen keinen merklichen Einfluß auf die Breite des Sprungintervalles haben. Daraus können allerdings noch keine weitergehenden Schlüsse auf ihre Abhängigkeit von Verunreinigungen gezogen werden. Die Verbreiterung dürfte demnach auf eine strukturelle Veränderung des Nb₃Sn zurückzuführen sein.

Die in Tabelle 2 angeführten Rest-Widerstandsverhältnisse $R_{18,2}/R_{293}$ liegen zwischen 10 und 20%, sie zeigen keinen erkennbaren Zusammenhang mit der Herstellungstemperatur, der Dichte oder der Breite des Übergangsintervalles der Proben. Ähnliche Rest-Widerstandsverhältnisse zeigen auch Metalle mit ungefähr derselben Reinheit, wie sie das



Fig. 3. Übergang zur Supraleitung an Probe 11, durch Fluß- und Widerstandsmessung bestimmt

Fig. 4. Vergleich der durch Widerstandsmessung bestimmten Übergangskurven vor dem Pressen (Probe 13) und danach (Probe 14)

als Ausgangsmaterial verwendete N
b besaß. Auch aus den gefundenen, relativ geringen Werten für
 $R_{\rm 18,2}/R_{\rm 293}$ kann somit wohl auf die Bildung einer einde
utigen intermetallischen Verbindung geschlossen werden.

Der spezifische elektrische Widerstand der Proben wurde ebenfalls bestimmt und zwar aus der zwischen den Potentialklemmen gemessenen Länge, dem Widerstand und dem Durchmesser der Probe. Da für die Bestimmung des spezifischen Widerstandes der Querschnitt der gesamten Probe benutzt wurde, der wirkliche Querschnitt des leitenden Materials aber entsprechend dem Porenvolumen geringer ist, ist für Proben verschiedener Dichte auch ein verschiedener spezifischer Widerstand zu erwarten. Für Probe 1 ergab sich bei 20° C:

$$\rho_{20} = 139 \cdot 10^{-6} \,\Omega \cdot \mathrm{cm} \pm 1\%$$
 (Dichte 5,34 g/cm³),

für Probe 16

 $\rho_{20} = 108 \cdot 10^{-6} \,\Omega \cdot \mathrm{cm} \pm 1\%$ (Dichte 7,18 g/cm³).

Aus Tabelle 2 und den in Fig. 2 gezeigten Übergangskurven ist ersichtlich, daß kein Einfluß der Probendichte auf die Sprungtemperatur und die Breite des Übergangsintervalles vorhanden ist. Ein Vergleich der Kurven a und b in Fig. 4 läßt auch erkennen, daß das Zerpulvern, Pressen und nochmalige Sintern ohne Auswirkung auf die Sprungkurve war. Kurve a wurde an Probe 13 (1250° C, 6 Std) gemessen, diese wurde anschließend zerpulvert, gepreßt und nochmals gesintert (1250° C, 6 Std). Die nach dieser Behandlung erhaltene Übergangskurve ist durch Kurve b wiedergegeben (Probe 14).

Die bei 1400° C hergestellten Proben hatten durchwegs eine um 0,15° höhere Übergangstemperatur. Diese Erhöhung rührt wahrscheinlich daher, daß bei den hohen Reaktionstemperaturen einerseits einige vollkommen homogene Kristallite der Verbindung mit etwas höherem Sprungpunkt entstehen. Andererseits wird durch teilweise Zersetzung der Verbindung ein breiteres Übergangsintervall dieser Proben bedingt.

5. Flußmessungen ohne Strombelastung

Die Messung des magnetischen Flusses durch die Nb₃Sn-Proben erfolgte, wie bereits angegeben, ballistisch durch Kommutieren des äußeren longitudinalen Magnetfeldes. Im normalleitenden Zustand der



Fig. 5. Vergleich der magnetisch gemessenen Übergangskurven von Probe 1 und 15

Probe ist dabei der maximale Ausschlag des Galvanometers proportional dem Fluß durch die gesamte Spule, im supraleitenden Zustand ist er der Fläche zwischen Spule und Probe proportional. Dieser "tote Fluß" betrug ungefähr 60% des Wertes im normalleitenden Zustand. Er war deshalb so groß, weil, wie in Abschnitt 3 angegeben, ein Ringspalt zwischen Probe und Induktionsspule vorhanden sein mußte, um den zur Kühlung notwendigen flüssigen Wasserstoff durchpumpen zu können.

Im Gegensatz zu den Widerstandsmessungen, bei welchen Supraleitung durch völliges Verschwinden des Widerstandes angezeigt wird, wenn sich nur *ein* durchgehender supraleitender Faden gebildet hat, wird bei den magnetischen Messungen völlige Supraleitung der Probe erst dann gefunden, wenn das ganze Volumen supraleitend geworden ist. Die magnetischen Messungen vermitteln daher ein zuverlässigeres Bild von den Übergangskurven als die Widerstandsmessungen.

In Fig. 5 sind magnetisch — bei einem Feld von jeweils 0,50 Oe — gemessene Übergangskurven der Proben 1 und 15 aufgetragen. Wie die in Tabelle 3 angeführte Gegenüberstellung zeigt, stimmen die Breiten

Probe	Inter steilen	vall des Abfalls	Beginn des steilen Sprunges	
	Wider- stand Grad	magnet. Grad	Wider- stand °K	magnet. °K
1	0,36	0,35	18,18	18,12
-4	0,18	0,15	18,18	18,12
11*	0,04	0,04	18,08	18,02
15	0,05	0,05	18,08	18,05
16	0,04	0,04	18,04	18,04

Tabelle 3

der Übergangsintervalle fast genau mit den aus den Widerstandsmessungen erhaltenen Werten überein.

Die gute Übereinstimmung der Intervallbreiten bestätigt ebenfalls das Vorhandensein einer definierten intermetallischen Verbindung. Die Werte für die Sprungtemperaturen liegen bei den magnetischen Messungen durchschnittlich um mehrere hundertstel Grad tiefer als bei den

Widerstandsmessungen. Vgl. z.B. Fig. 3. Der Grund hierfür ist nicht sicher anzugeben, hängt aber wohl mit ungenügender Homogenität der Proben zusammen. W. MEISSNER und R. Doll [20] haben durch Messungen an einem sehr reinen Indium-Einkristall nachgewiesen, daß der Abfall von Fluß und Widerstand nahezu gleichzeitig erfolgt.

6. Flußmessungen mit Strombelastung

Zur Bestimmung des paramagnetischen Effektes wurden im Übergangsgebiet zur Supraleitung magnetische Messungen bei zusätzlicher Belastung der Proben mit Strömen bis zu 40 Amp angestellt.

Fig. 6 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen an Probe 1. Als Abszisse ist die Temperatur, als Ordinate der Flußverstärkungsfaktor

$$\tilde{\mu} = \frac{\alpha - \alpha_{00}}{\alpha_0 - \alpha_{00}}$$

aufgetragen. Dabei ist α_0 der dem normalleitenden Zustand, α_{00} der dem "toten Fluß" entsprechende ballistische Ausschlag des Galvanometers.

Die Messungen an Probe 1 mit breitem Übergangsintervall und geringer Dichte ergaben (Fig. 6) bei äußeren Längsfeldern von 0,50 und 0,25 Oe mit jeweils 20 Amp longitudinalem Belastungsstrom keinerlei Anzeichen einer Flußverstärkung, wie schon in Abschnitt 2

 $[\]star$ Probe 11 unter Verwendung von nicht spektralreinem Sn-Pulver hergestellt.

erwähnt wurde. Messungen an ungepreßten Proben mit kleinem Übergangsintervall ergaben aber ebenfalls keine Flußverstärkung.



Den paramagnetischen Effekt zeigte Probe 14, die eine Dichte von 7,54 g/cm³ besaß. Sie hatte einen rechteckigen Querschnitt von $4,5 \times 6,5 \text{ mm}^2$, wie er sich durch das Pressen ergab (vgl. Abschnitt 2), und war



Fig. 7. Ballistische Flußmessung an Probe 14 bei 3 Feldstärken und verschiedenen Belastungsströmen

50 mm lang. Nachdem an ihr — bei rechteckigem Querschnitt — die beabsichtigten Messungen durchgeführt waren, wurde sie auf einen Durchmesser von 4,15 mm rundgeschliffen (neue Bezeichnung: Probe 15), um ähnliche geometrische Verhältnisse wie bei den früheren Messungen an reinen Metallen zu erhalten.



Die Ergebnisse der Messungen an Probe 14 sind in Fig. 7 wiedergegeben. Die Übergangskurven wurden bei äußeren Feldstärken von

Fig. 8. Ballistische Flußmessung an Probe 15 bei 3 Feldstärken und verschiedenen Belastungsströmen

0,12, 0,25 und 0,50 Oe aufgenommen. Die jeweils angewandten Belastungsströme betrugen 0, 10, 25 und 40 Amp. Es zeigte sich, wie auch



Fig. 9. Ballistische Flußmessung an Probe 16 bei 3 Feldstärken und verschiedenen Belastungsströmen

bei reinen Metallen, eine Zunahme der maximalen Flußverstärkung mit zunehmendem Belastungsstrom. Ebenso wird die Flußverstärkung um so größer, je geringer das angelegte longitudinale Magnetfeld ist. Für die verschiedenen longitudinalen Magnetfelder und Belastungsströme ergeben sich aus den Messungen die in Tabelle 4 angeführten Werte für den maximalen Flußverstärkungs-

$$\tilde{\mu}_{\max} = \frac{\alpha_{\max} - \alpha_{00}}{\alpha_0 - \alpha_{00}}.$$

faktor:

Durch das Rundschleifen hatte sich die makroskopische Dichte der neu entstandenen Probe 15, wie schon in Abschnitt 2 erwähnt, auf 7,34 g/cm³ erniedrigt (ursprüngliche Probe 14 mit rechteckigem Querschnitt: 7,54 g/cm³). Probe 15 wurde mit den gleichen wie bei Probe 14 verwendeten Stromstärken und Längsfeldern untersucht. Die Übergangskurven sind in Fig. 8 wiedergegeben. Die Auswertung ergab die in Tabelle 5 angeführten Werte für die maximale Flußverstärkung.

Maximaler Belastungs-Magnetfeld Flußverstärstrom kungsfaktor Oe Amp $\tilde{\mu}_{\max}$ 0.12 0 1,00 0,12 10 1.04 0,12 25 1,12 0,12 40 1,19 0,25 0 1,00 0.25 10 1.02 0,25 25 1,08 0,25 40 1,15 0,25 50 1,17 0,50 0 1,00 0,50 10 1,005 0,50 20 1,03 0,50 25 1,06 0,50 40 1,10

In Fig. 9 sind die für Probe 16 erhaltenen Übergangskurven wiedergegeben. Probe 16 war ebenfalls durch Pressen und nochmaliges sechsstündiges Sintern aus zerpulvertem Nb_3Sn hergestellt worden. Sie

Magnetfeld Oe	Belastungs- strom Amp	Maximaler Flußverstär- kungsfaktor $\widetilde{\mu}_{max}$	Magnetfeld Oe	Belastungs- strom Amp	Maximaler Flußverstär- kungsfaktor <i>ü</i> max
		/ max		- imp	/* IIIax
0,12	0	1,00	0,12	0	1,00
0,12	10	1,04	0,12	10	1,04
0,12	25	1,14	0,12	25	1,11
0,12	40	1,23	0,12	40	1,20
0,25	0	1,00	.0,25	0	1,00
0,25	10	1,03	. 0,25	10	1,02
0,25	25	1,105	0,25	25	1,09
0,25	40	1,18	0,25	40	1,142
0,50	0	1,00	0,50	0	1,00
0,50	10	1,15	0,50	10	1,012
0,50	25	1,07	0,50	25	1,047
0,50	40	1,13	0,50	40	1,10

Tabelle 5. Probe 15

Tabelle 6. Probe 16

hatte eine Dichte von 7,18 g/cm³ (Tabelle 2). Ihre Abmessungen waren 4,1 mm Durchmesser und 50 mm Länge. Die aus den Messungen entnommenen Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Z. Physik. Bd. 151

 Tabelle 4. Probe 14 (rechteckiger

 Querschnitt)

Die durch die hohen Belastungsströme bewirkte Erniedrigung des Sprungpunktes zeigte bei allen Proben ungefähr dieselbe Größe; sie betrug bei 40 Amp Belastungsstrom etwa 0,1°.

Zu dem anscheinend stetigen Verlauf der Übergangskurven sei bemerkt, daß bei der ballistischen Meßmethode mit Umpolung des äußeren Feldes immer nur bei ansteigendem Fluß gemessen wird, gleichgültig, ob die Temperatur steigt oder fällt (vgl. [20]). Es ergeben sich mit gewissen Streuungen Mittelwerte des Flusses, der durch die Bildung oder Vernichtung supraleitender Bereiche, oder durch deren Zusammenschluß zu schraubenlinienförmigen Bahnen verändert wird. W. MEISS-NER und R. DOLL fanden bei fluxmetrischen Messungen mit steigendem Fluß eine stetig verlaufende Übergangskurve, mit fallendem Fluß einen in einzelne Sprünge aufgelösten Übergang [20]. Fluxmetrische Messungen hätten zwar den Vorteil einer praktisch viel größeren zeitlichen Auflösung, sie können aber nur dort ohne besonderen Aufwand angewendet werden, wo große prozentuale Flußverstärkungen auftreten.

7. Auswertung der Ergebnisse und Diskussion

Aus den in den Fig. 7 bis 9 und in den Tabellen 4 bis 6 gezeigten Meßergebnissen können nun in gleicher Weise, wie es W. MEISSNER, F. SCHMEISSNER und H. MEISSNER [4] durchgeführt haben, die Werte für die Konstanten J_g und γ^* der empirischen Gleichung $J_0 = J_g + \gamma^* \cdot \pi \cdot d \cdot H$ bestimmt werden. Diese Beziehung gilt für runde Proben. Dabei ist J in Amp, der Durchmesser d in cm, die Feldstärke H in Amp/cm einzusetzen.

Die Meßergebnisse wurden zunächst für die beiden runden Proben 15 und 16 ausgewertet (Fig. 10 bis 13). Als Ordinate ist der Flußverstärkungsfaktor $\tilde{\mu}_{max}$ und als Abszisse der Belastungsstrom J aufgetragen. Parameter ist das jeweils angelegte longitudinale Magnetfeld H. Wie man sieht, nimmt die maximale Flußverstärkung linear mit dem Belastungsstrom zu. Extrapoliert man bis zur Flußverstärkung 0, also $\tilde{\mu} = 1$, so erhält man die Mindeststromstärke J_0 für das entsprechende longitudinale Feld H als Schnittpunkt der durch die Meßpunkte gelegten Geraden mit der Abszisse. Es tritt also bei gegebenem Feld HFlußverstärkung erst dann auf, wenn die Belastungsstromstärke größer als das dazugehörige J_0 wird. Trägt man nun die hier erhaltenen Werte für die Mindeststromstärke J_0 als Funktion der äußeren Feldstärke Hauf, wie dies in Fig. 11 und 13 geschehen ist, so erhält man eine ebenfalls lineare Abhängigkeit der Mindeststromstärke J_0 vom Magnetfeld H. Extrapolation von J_0 bis zum Wert H=0 liefert als Schnittpunkt mit der Ordinate die Grenzstromstärke J_g . Der Faktor $\pi \cdot d \cdot \gamma^*$ ergibt sich

aus der Steigung dieser Geraden. Unter Berücksichtigung des Wertes von d wird

für Probe 15:

für Probe 16:

$$J_g = 1,3 \text{ Amp}$$

 $\gamma^* = 11,0,$
 $J_g = 1,4 \text{ Amp}$





Die Auswertung der an der rechteckigen Probe 14 gewonnenen Meßergebnisse (Fig. 14 und 15) ergab ebenfalls lineare Zusammenhänge zwischen $\tilde{\mu}$ und J, bzw. J_0 und H. Zur Bestimmung des Faktors γ^*

22*

wurde in grober Näherung an Stelle des für die runden Proben geltenden Umfangs $\pi \cdot d$ der Umfang einer in den rechteckigen Querschnitt der Probe einbeschriebenen Ellipse gesetzt. Es ergeben sich dabei für J_g und γ^* die Werte: $J_g = 1,3$ Amp, $\gamma^* = 9,0$.

Errechnet man γ^* aus dem Umfang der rechteckigen Probe, so erhält man dafür 7,1.

Die Form der paramagnetischen Übergangskurven stimmt qualitativ mit der für reine Metalle überein, während für NbN die Kurven der maximalen Flußverstärkung verhältnismäßig flache Kuppen aufweisen.



Fig. 14. Flußverstärkungsfaktor $\tilde{\mu}_{max}$ in Abhängigkeit von Belastungsstrom und Feldstärke Fig. 15. Mindeststrom J_a in Abhängigkeit von der äußeren Feldstärke H

Dies dürfte mit dem schon ohne Strombelastung verhältnismäßig breiten Übergangsintervall von etwa 0,2° zusammenhängen.

Da bei den ungepreßten Proben die Dichten sehr klein waren (zwischen 5,34 und 6,11 g/cm³) und trotz des schmalen Übergangsintervalles überhaupt keine Flußverstärkung auftrat, liegt die Vermutung nahe, daß das Fehlen einer Flußverstärkung nicht auf mangelhafte Homogenität der Verbindung, sondern auf die große Porosität der Proben zurückzuführen ist. Auch die gepreßten Proben besaßen immer noch ein Porenvolumen von etwa 18%, bezogen auf die Idealdichte von Nb₃Sn. Es ist deshalb anzunehmen, daß mit steigender Dichte auch die maximale Flußverstärkung noch zunehmen wird.

Ein Vergleich der für die verschiedenen Proben erhaltenen Werte (Tabelle 7) läßt erkennen, daß die Grenzstromstärke J_g bei allen Proben in demselben Bereich liegt wie die der reinen Metalle. Es scheint demnach, daß die Porosität der Proben den Wert der Grenzstromstärke nicht merklich beeinflußt.

Der Faktor γ^* dagegen zeigt eine merkliche Abweichung von den bisher gemessenen Werten. Bei reinen Metallen wurden bei 40 Amp Flußverstärkungen von 700% und darüber festgestellt; z.B. betrug die Verstärkung an einer Quecksilberprobe bei einem Längsfeld von 1,38 Oe und 40 Amp Belastungsstrom etwa 730% [4]. Große Flußverstärkungen konnten schon mit verhältnismäßig geringen Strömen und relativ großen Feldstärken erzeugt werden. Die Flußverstärkung kommt im nicht porösen Material dadurch zustande, daß sich die supraleitenden Bereiche mit ihrer größten Achse in die Richtung des schraubenförmigen Feldes einstellen und daß daher der von außen hineingesandte Strom im wesentlichen auf den Feldlinien verläuft und das Feld des Stromes eine longitudinale Komponente hat. Wenn nun bei porösem Material

	Tabelle 7		
Probe	14	15	16
Dichte g/cm ³ γ^*	7,54 9,0; 7,1 1,3	7,34 11,0 1,3	7,18 12,5 1,4

unter sonst gleichen Verhältnissen - d.h. bei gleichem Probendurchmesser, gleich großem Strom und gleichem äußerem Feld - eine kleinere Flußverstärkung auftritt als bei nicht porösem Material, so bedeutet dies offenbar, daß im porösen Material der Strom nicht auf der Schraubenlinie des resultierenden Magnetfeldes, sondern auf einer steileren Schraubenlinie verläuft und daher die longitudinale Komponente des Stromfeldes kleiner ist als im nicht porösen Material. Vielleicht stellen sich im porösen Material die supraleitenden Bereiche wegen Feldverzerrungen weniger gut in die Richtung der Feldlinien ein, als im nicht porösen Material. Mit der vorstehenden Überlegung ist im Einklang, daß im porösen Material γ^* größer wird als im nicht porösen Material. Denn um die gleiche Feldverstärkung in beiden Fällen zu erhalten, muß bei porösen Proben wegen der größeren Steigung der Strom-Schraubenlinien das zugehörige J erheblich größer sein als bei nicht porösen Proben, also auch der Minimalwert J_0 von J und wegen $J_0 =$ $J_g + \pi \, d\gamma^* H$, bei gleichen J_g -Werten, auch der Wert von γ^* . Es ist danach anzunehmen, daß bei noch größerer Dichte, die zweifellos eine Verringerung der Porosität zur Folge haben würde, der γ^* -Wert erheblich absinkt und sich möglicherweise dem reiner Metalle annähert. Um darüber nähere Aussagen machen zu können, wäre es notwendig, Messungen an Proben mit wesentlich verringertem Porenvolumen anzustellen, was durch Anwendung noch höherer Preßdrucke möglich sein dürfte. Dazu bedarf es aber der Benutzung anderer Preßmethoden, als der von hier verwendeten.

WERNER WIEDEMANN:

Zusammenfassung

Durch Sintern eines Gemisches aus 75 Atom-% Nb und 25 Atom-% Sn wurden bei verschiedenen Temperaturen vollzylindrische Proben der intermetallischen Verbindung Nb₃Sn hergestellt. Widerstandsmessungen ergaben für die bei 1450° C gesinterten Proben als Beginn des steilen Abfalles 18,20 \pm 0,05° K und eine Breite des steilen Abfalles ΔT_c von etwa 0,14°, für die 1250° C-Proben waren die entsprechenden Werte 18,07 \pm 0,05° K und 0,04°. Aus Flußmessungen im longitudinalen Magnetfeld wurden für den Beginn der Sprungkurve 18,02 \pm 0,05° K ermittelt. Der steile Flußabfall erfolgte ebenfalls in einem Bereich von etwa 0,04°. Diese Werte für die Sprungtemperatur sind mit den von MATTHIAS u. Mitarb. angegebenen in guter Übereinstimmung. Der Restwiderstand bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes betrug im Mittel 15% des Widerstandes bei Zimmertemperatur.

Flußmessungen mit zusätzlichem Belastungsstrom zeigten, daß bei Proben mit Dichten zwischen 5,34 und 6,63 g/cm³ keine Flußverstärkung im Übergangsgebiet zur Supraleitung auftrat. An Proben mit höheren Dichten wurde Flußverstärkung beobachtet. In Tabelle 8 sind außer den Werten für die maximale Flußverstärkung auch die Werte für J_g und γ^* eingetragen. Dabei entspricht J_g und γ^* der Beziehung:

$$J_0 = J_{\varepsilon} + \gamma^* \cdot \pi \ d \cdot H \,. \tag{1}$$

 J_0 ist der Minimalstrom in Amp, bei dem bei gegebenem äußerem Feld H in Amp/cm und Probendurchmesser d in cm, gerade Flußverstärkung beginnt.

		the second se		
Probe	$\begin{array}{c} \text{Maximaler} \\ \text{Flußverstärkungs-} \\ \text{faktor } \widetilde{\mu}_{\max} \\ \text{bei 40 Amp} \end{array}$	Grenzstrom- stärke J_g	¥*	Dichte
	und 0,12 Oe	Amp		g/cm ³
14 (rechteckig)	1,19	1,3	7,1* 9,0**	7,54
15 (rund)	1,23	1,3	11,0	7,34
16 (rund)	1,20	1,4	12,5	7,18

Tabelle 8

Der Wert der Grenzstromstärke J_g ist von derselben Größenordnung wie der von reinen Metallen. Der Faktor γ^* hat erheblich größere Werte als bei reinen Metallen. γ^* ist um so kleiner, je geringer die Porosität ist.

Herrn Regierungsrat Dr. F. SCHMEISSNER danke ich vielmals für Hinweise und Ratschläge, der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Herrn Professor MEISSNER gewährte Sachbeihilfe zur Durchführung der mir von ihm übertragenen Arbeit.

^{*} Statt πd in (1) wurde der Umfang der rechteckigen Probe eingesetzt.

^{}** Statt πd in (1) wurde der Umfang der in den rechteckigen Querschnitt einbeschriebenen Ellipse gesetzt.

Literatur

[1] STEINER, K., u. H. SCHOENECK: Phys. Z. 40, 43 (1939). - [2] STEINER, K.: Z. Naturforsch. 4a, 271 (1949). - [3] MEISSNER, W., F. SCHMEISSNER u. H. MEISS-NER: Z. Physik 130, 521 (1951). - [4] MEISSNER, W., F. SCHMEISSNER u. H. MEISS-NER: Z. Physik 130, 529 (1951). - [5] MEISSNER, W., F. SCHMEISSNER u. H. MEISSNER: Z. Physik 132, 529 (1952). - [6] THOMPSON, J. C., and C. F. SQUIRE: Phys. Rev. 96, 287 (1954). - [7] SHIBUYA, Y., and S. TANUMA: Phys. Rev. 98, 938 (1955). - Sci. Rep. RITU, A-Vol. 7, No. 6, 1955. - [8] FITCH, A. H., and H. MEISSNER: Phys. Rev. 106, 733 (1957). - [9] THOMPSON, J. C.: Phys. Rev. 102, 1004 (1956). - [10] MEISSNER, H.: Phys. Rev. 97, 1627 (1955). - [11] MEISSNER, H.: Phys. Rev. 101, 31 (1956). - [12] MEISSNER, H.: Phys. Rev. (im Druck). -[13] MEISSNER, H.: Phys. Rev. (im Druck). - [14] SELLMAIER, A.: Z. Physik 141, 550 (1955). - [15] MATTHIAS, B. T., T. H. GEBALLE, S. GELLER and E. CORENZ-WIT: Phys. Rev. 95, 1435 (1954). - [16] GELLER, S., B. T. MATTHIAS and R. GOLDSTEIN: J. Amer. Chem. Soc. 20, 1502 (1955). - [17] SELLMAIER, A.: Diss. Techn. Hochschule München 1955. - [18] MEISSNER, W.: Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 11, Teil 2, S. 185-187. - [19] HENNING, F.: Wärmetechnische Richtwerte. Berlin 1938. - [20] MEISSNER, W., u. R. Doll: Z. Physik 140, 340 (1955).