

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

75. Jahrg. Nr. 12. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1425—2136. — 10. Februar.

## 193. Max von Laue: Unsere heutige Kenntnis der Supraleitung.

[Aus d. Max-Planck-Institut, Berlin.]  
(Eingegangen am 7. Oktober 1942.)

I. Als Kamerlingh Onnes 1911 entdeckte, daß Quecksilber bei Abkühlung unter  $4.1^{\circ}$  absolut seinen elektrischen Widerstand gegenüber Gleichströmen völlig verliert, als er darüber hinaus fand, daß man in solchem „Supraleiter“ einen elektrischen Strom tagelang ohne jede elektromotorische Kraft auf unverminderter Stromstärke erhalten kann, da lag es zunächst nahe, diese Erfahrung in die Maxwell'sche Elektrodynamik dadurch einzuarbeiten, daß man der Leitfähigkeit, welche ja in allen Temperaturbereichen mehr oder minder mit der Temperatur variiert, unterhalb des Sprungpunktes einen unendlich großen Wert zuschrieb. Diese Vorstellung führte auch zu einigen richtigen Ergebnissen, z. B. über die Deformation eines magnetischen Feldes, wenn man in dieses einen Supraleiter hineinbringt. Da kein elektromagnetisches Feld in einen unendlich guten Leiter eindringen kann, müssen die Kraftlinien um diesen Körper herumgehen — und dies bestätigt der Versuch.

Aber andere Erfahrungen widersprechen dem. Bringt man nämlich einen zur Supraleitung befähigten Körper oberhalb seines Sprungpunktes in das Magnetfeld, so beeinflußt er dieses kaum, da alle diese Körper, man kann sagen, unmagnetisch sind. Die Kraftlinien gehen ungestört durch ihn hindurch. Kühlt man ihn nunmehr bis zur Supraleitung ab, so sollten nach der genannten Vorstellung diese Kraftlinien in ihm bleiben, sozusagen einfrieren, da sich der elektromagnetische Zustand in ihm bei unendlicher Leitfähigkeit nicht ändern kann. W. Meißner<sup>1)</sup> entdeckte jedoch 1933, daß der Körper sie bei der Durchschreitung des Sprungpunktes hinausdrängt; es tritt genau derselbe Zustand ein, als wäre der Körper erst nach Unterschreitung dieser Temperatur ins Feld gekommen.

Alle weitere Entwicklung unserer Vorstellungen beruht auf dieser grundlegenden Tatsache, dem Meißner-Effekt. Er ist deswegen so wichtig, weil man vorher für den Supraleiter im Magnetfeld zwei verschiedene Zustände annehmen mußte, einen mit, den anderen ohne inneres Feld; welchen man vorfand, sollte von der Vorgeschichte abhängen. Jetzt aber weiß man, daß die Vergangenheit keine Rolle spielt, daß man vielmehr den Zustand eindeutig aus den gleichzeitigen Bedingungen erschließen kann. Damit

<sup>1)</sup> W. Meißner u. R. Ochsenfeld, Naturwiss. **21**, 787 [1933]; Ztschr. techn. Physik **15**, 507 [1934]; W. Meißner, Physik. Ztschr. **35**, 931 [1934]; W. Meißner u. F. Heidenreich, Physik. Ztschr. **37**, 449 [1936].

wurde es z. B. möglich, den supraleitenden Zustand als eine besondere Phase dem normalleitenden Zustand desselben Stoffes gegenüberzustellen.

Man hat den Meißner-Effekt oft dahin mißverstanden, als wäre der Supraleiter ein diamagnetischer Körper von der Permeabilität 0. Freilich, ist dieser Körper einfach zusammenhängend (also kein Ring), so kann man das Feld in seiner Umgebung mit einer meist ausreichenden Näherung so beschreiben, daß die Kraftlinien nicht in den Körper eindringen, wie es auch beim vollkommenen Diamagnetismus der Fall wäre. Aber in Ringen oder, allgemeiner gesagt, mehrfach zusammenhängenden Körpern ermöglicht auch der vollkommene Diamagnetismus nichts den erwähnten Dauerströmen Vergleichbares. So muß man also auch diese Vorstellung fallen lassen.

Die allem Anschein nach richtige Art der Ausdehnung der Maxwellschen Theorie auf den Supraleiter verdanken wir vor allem F. London<sup>2)</sup>, dessen 1937 abgeschlossene Arbeiten freilich noch einer gewissen Korrektur und Vervollständigung bedurften<sup>3)</sup>. Ich möchte hier in Kürze die wesentlichen Züge der verbesserten Maxwell-Londonschen Theorie vorführen.

Zunächst bleiben die 4 berühmten Vektorgleichungen für die Divergenz und die Rotation der Feldvektoren ungeändert, nur dadurch vereinfacht, daß man bisher keinen Anlaß hat, den Supraleitern eine von 1 verschiedene Dielektrizitätskonstante oder Permeabilität zuzuschreiben. Für den Normalleiter tritt zu ihnen das Ohmsche Gesetz für die elektrische Feldstärke  $\mathfrak{E}$ , die Leitfähigkeit  $\sigma$  und die Dichte  $\mathfrak{J}^{(0)}$  des Ohmschen Leitungsstroms:

$$\mathfrak{J}^{(0)} = \sigma \mathfrak{E} \quad (1)$$

Aber neben diesen Ohmschen Strom tritt für den Supraleiter als neuer und von ihm völlig unabhängiger Strommechanismus der Londonsche Strom  $\mathfrak{J}^{(1)}$ ; er gehorcht den zwei Londonschen Gleichungen, nämlich erstens der Verknüpfung mit der magnetischen Feldstärke  $\mathfrak{H}$ :

$$\text{rot } (\lambda \mathfrak{J}^{(1)}) = -\mathfrak{H}, \quad (2)$$

zweitens der Verknüpfung mit  $\mathfrak{E}$ :

$$-\frac{\delta(\lambda \mathfrak{J}^{(1)})}{\delta t} = \mathfrak{E}. \quad (3)$$

Diese beiden Gesetze, welche auch gelten, wenn die den Supraleiter kennzeichnende Konstante  $\lambda$  infolge von Inhomogenitäten räumlich variiert, hängen im Sinne der Relativitätstheorie eng miteinander zusammen, lassen sich geradezu in eine Gleichung zwischen „Weltvektoren“ zusammenfassen.

Für den stationären Zustand folgt aus (3)  $\mathfrak{E} = 0$  und dann aus (1)  $\mathfrak{J}^{(0)} = 0$ . Das ganze supraleitende Gebiet, auch wenn es aus verschiedenen Körpern besteht, ist ohne elektrisches Feld, also auf konstantem Potential. Und der Ohmsche Strom fließt nicht, weil er ja ein Potentialgefälle braucht. Er ist im wahrsten Sinne des Wortes durch den Londonschen Strom „kurzgeschlossen“. Einen Widerstand bei stationären Vorgängen zu finden, ist deswegen aussichtslos.

Aber bei allen Schwingungsvorgängen kommt er grundsätzlich ins Spiel, weil bei ihnen Londonscher und Ohmscher Strom zugleich auftreten,

<sup>2)</sup> Une conception nouvelle de la supraconductibilité, Paris 1937.

<sup>3)</sup> M. v. Laue, Ann. Physik **42**, im Druck.

der letztere um so mehr, je höher die Schwingungszahl. Die Theorie erklärt aus den wohlbekannten Werten für die Leitfähigkeit  $\sigma$  dicht oberhalb des Sprungpunktes und aus den bisher roh gemessenen Werten der Supraleitungs-Konstanten  $\lambda$  recht gut, warum schon im nahen Ultrarot kein optischer Unterschied zwischen Normal- und Supraleiter zu finden ist. Hier überwiegt eben der Ohmsche Strom. Die Theorie läßt ferner voraussehen, daß man bei kurzwelligen Hertzischen Wellen in Supraleitern eine gewisse Dämpfung wird messen können; zuverlässige Versuche darüber liegen aber noch nicht vor.

Auch dem Meißner-Effekt wird diese Theorie gerecht. Sie führt nämlich für das stationäre Magnetfeld auf die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \beta^2 \psi = 0,$$

in welcher die Konstante  $\beta$  eine Funktion von  $\lambda$ , nämlich

$$\beta = \frac{1}{c \sqrt{\lambda}}$$

ist. Nehmen wir etwa den Halbraum der positiven  $x$ -Werte als supraleitend an, so lautet eine ihrer Lösungen

$$\psi_x = \text{Const } e^{-\beta x};$$

sie entspricht dem Fall, daß außerhalb des Supraleiters (bei negativem  $x$ ) ein homogenes Feld besteht. Dies hört nun nicht, wie es beim „unendlich guten Leiter“ sein sollte, unzeitig an der Grenze auf, sondern es dringt ein, allerdings nur auf Tiefen der Größenordnung von  $\beta^{-1}$ ; und diese Eindringtiefe liegt schon bei einigen Zehntel Graden unterhalb des Sprungpunktes in der Größenordnung von  $10^{-5}$  cm (nahe dem Sprungpunkt ist sie vielleicht größer). Auch der Strom dringt unter keinen Umständen wesentlich weiter ein. Stromführend ist stets nur eine so dünne Oberflächenschicht; tieferliegende Teile sind im stationären Zustand strom- und feldfrei. Meißners Aussage erfährt hier also eine Korrektur, freilich eine ganz unbedeutende für Körper, deren Abmessungen gegen die Eindringtiefe einigermaßen groß sind. Jedoch hat man auch Beobachtungen an Drähten und Schichten von  $10^{-4}$  cm Dicke und an Quecksilberkügelchen von ähnlichem Radius gemacht. Diese beeinflussen nach der hier vorgetragenen Theorie das Magnetfeld wesentlich anders, als wenn sie für die Kraftlinien undurchdringlich wären.

Unsere Theorie erklärt ferner mittels der Gleichungen (2) und (3), warum sich ein Dauerstrom in einem Ring, nicht aber in einem einfach zusammenhängenden Körper ausbilden kann. Sie erfüllt damit wohl alle Anforderungen, welche die auf elektrodynamischem Gebiet liegenden Erfahrungen an sie stellen.

II. Zu den ältesten Beobachtungen auf diesem Gebiet gehört es, daß ein Magnetfeld hinreichender Stärke die Supraleitung aufhebt. Bringt man einen supraleitenden Draht in ein ihm paralleles oder, wie man sagt, longitudinales Magnetfeld und steigert dessen Stärke, so tritt bei einem durch die Temperatur und den Körper bestimmten Schwellenwert die Normalleitung wieder ein. Nach der Definition des Sprungpunktes als der Übergangstemperatur ohne Magnetfeld ist der Schwellenwert bei ihr Null; er steigt

mit sinkender Temperatur monoton, in der Regel bis auf einige hundert Gauß. Senkt man die Feldstärke wieder, so tritt beim Schwellenwert wieder die Supraleitung ein. Der Übergang ist also reversibel.

Auf Grund dieser Erfahrung und des Meißner-Effektes erkannten 1934 Gorter und Casimir<sup>4)</sup> die Möglichkeit zur Anwendung der Thermodynamik auf das Zweiphasensystem Supraleiter—Normalleiter. Die Gleichgewichtsbedingung lautet: Die freien Energien je Masseneinheit für den Normalleiter ( $f_n$ ) und für den Supraleiter ( $f_s$ ) unterscheiden sich um das Produkt aus dem beiden gemeinsamen spezifischen Volumen  $V$  und dem Ausdruck  $\frac{1}{8\pi} H_k^2$ , wo  $H_k$  den in Gauß gemessenen Schwellenwert der Feldstärke bedeutet:

$$f_n - f_s = \frac{1}{8\pi} V H_k^2. \quad (4)$$

Da  $f_n$  und  $f_s$  Funktionen der Temperatur sind, ist dies eine Gleichung zur Berechnung von  $H_k$  als Funktion der Temperatur, die Gleichung der Übergangskurve. Man schließt mittels bekannter thermodynamischer Relationen von dieser Gleichung auf die Wärmetönung des Überganges, auf die Differenz der beiden spezifischen Wärmen usw. Einige dieser Folgerungen konnte der Versuch bestätigen<sup>5)</sup>.

Aber diese Erwägungen bezogen sich zunächst nur auf zylindrische Körper im longitudinalen Feld; die Feldgesetze sorgen dann dafür, daß dieses Feld undeformiert bis an die Oberfläche des Körpers reicht, daß seine Feldstärke längs dieser Fläche überall denselben Betrag hat. Die notwendige Abstreifung dieser Beschränkung brachte 1938 der Verfasser dieses Berichtes<sup>6)</sup>. Es stellte sich heraus, daß an der Grenze zwischen Supraleiter und leerem Raum oder einem von ihm chemisch verschiedenen Körper die Feldstärke den Betrag  $H_k$  in keinem Punkt überschreiten darf, wenn der Zustand erhalten bleiben soll, daß aber, wo Supraleiter und der zugehörige Normalleiter zusammenstoßen, Gleichung (4) Punkt für Punkt erfüllt sein muß, so daß die Feldstärke nirgends größer, aber auch nirgends kleiner als  $H_k$  sein darf. Bringt man einen Draht in ein zunächst homogenes, transversales (d. h. zur Drahtrichtung senkrechtes) Magnetfeld, so müssen sich nun die Kraftlinien, um ihn zu umgehen, zusammendrängen; und zwar wächst die Feldstärke am Ort der stärksten Zusammendrängung, der sich an der Oberfläche findet, auf das Doppelte des Wertes, welchen das Feld vorher überall hatte und jetzt noch in größerem Abstand vom Draht besitzt. Infolgedessen genügt nunmehr ein Feld der Stärke  $\frac{1}{2} H_k$  zur Zerstörung der Supraleitung. So hat der Verfasser dieses Berichtes schon 1932, vor der Thermodynamik dieser Vorgänge, die bis dahin unverstandene Tatsache erklärt, daß ein transversales Magnetfeld bei so viel geringerer Stärke zerstörend wirkt als ein longitudinales<sup>7)</sup>. Seine Voraussagen, daß diese Verdichtung der Kraftlinien bewirken müsse, daß bei einer Kugel die Feldstärke  $\frac{2}{3} H_k$  (gemessen

<sup>4)</sup> C. J. Gorter, Arch. Musée Teyler [3] **7**, 378 [1933]; **8**, 115 [1936]; Nature [London] **132**, 931, [1933]; C. J. Gorter u. H. Casimir, Physica **1**, 306 [1934].

<sup>5)</sup> K. Mendelssohn u. J. R. Moore, Nature [London] **133**, 413 [1934].

<sup>6)</sup> M. v. Laue, Ann. Physik **32**, 71 [1938].

<sup>7)</sup> M. v. Laue, Physik. Ztschr. **33**, 793 [1932].

in einigem Abstand von der Kugel) dazu genügt, und daß der kritische Wert der Feldstärke eines transversalen Feldes bei einem elliptischen Zylinder noch von der Richtung gegen die Ellipsen-Achsen abhängt, haben nachfolgende Messungen bestätigt<sup>8)</sup>.

Diese Aussagen sind aber noch auf Körper beschränkt, welche gegen die Eindringtiefe dick sind. Eigentlich steht auf der rechten Seite der Gleichung (4) die Kraft je Flächeneinheit, mit welcher das Magnetfeld, das in den Supraleiter nicht oder kaum eindringen kann, auf diesen drückt. Für dicke, nicht zu stark gekrümmte Körper ist diese Kraft nach Maxwell gleich  $\frac{1}{8\pi} H_k^2$ ; wie man sie sonst zu berechnen hat, lehrt die Londonsche Elektrodynamik. Deswegen liegt für einen dünnen Draht der kritische Wert der (in größerem Abstand gemessenen) Feldstärke beim longitudinalen Feld oberhalb  $H_k$ , beim transversalen unterhalb des für dicke Drähte gültigen Wertes von  $\frac{1}{2} H_k$ <sup>6)</sup>. Messungen von R. B. Pontius<sup>9)</sup> an Bleidrähten von einige  $10^{-4}$  cm Dicke stimmen leidlich zur theoretischen Formel dafür; man kann daraus auf die Eindringtiefe schließen und findet für sie die genannte Größenordnung von  $10^{-5}$  cm.

III. Doch kehren wir wieder zur Betrachtung eines dicken Drahtes zurück. Trotz der Ähnlichkeit der thermodynamischen Überlegungen für das longitudinale und für das transversale Feld zeigt sich ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Fällen in der Art, wie die Supraleitung bei Erhöhung der Feldstärke zusammenbricht. Im longitudinalen Feld springt der Draht als Ganzes plötzlich in den normalleitenden Zustand um. Es bleibt nicht etwa ein supraleitender Kern in ihm, auch nicht anfänglich zurück. An diesem läge ja auch immer wieder die alte, nach Voraussetzung den Wert  $H_k$  übersteigende Feldstärke, die er nicht vertrüge. Beim transversalen Feld hingegen schwindet mit der Supraleitung die Ursache für Feldverdrängung und die damit zusammenhängende Feldverstärkung an der Oberfläche. Man hörte deswegen gelegentlich die Ansicht, hier bilde sich ein supraleitender Kern in normalleitender Hülle aus.

Gleichung (4) beweist dies als irrig. Nach ihr müßte, wo sich die beiden Phasen berühren, überall die Feldstärke  $H_k$  bestehen, und dies ist nach den Gesetzen des stationären Magnetfeldes unmöglich<sup>10)</sup>. Vielmehr tritt jetzt der sogenannte Zwischenzustand (*l'état intermédiaire*) ein, ein Nebeneinander von mikroskopischen oder submikroskopischen, abwechselnd supra- und normalleitenden Partien. In ihn flüchtet sich die Natur vor jenen beiden, zusammen unerfüllbaren Forderungen.

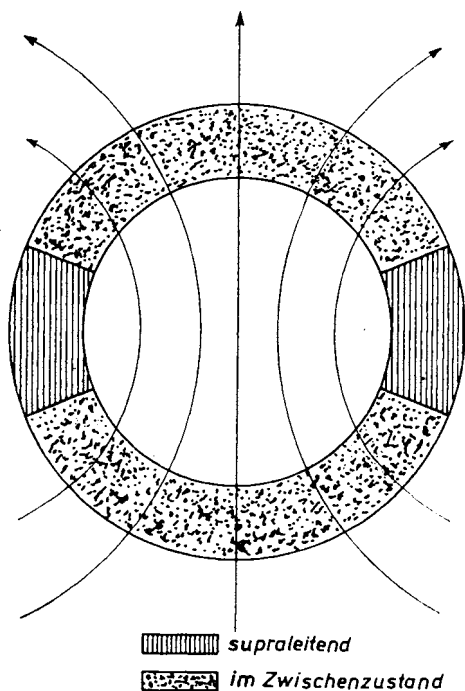
Dieser Zustand tritt aber auch sonst häufig auf. Nur er macht die Dauerstromversuche verständlich, wenn man diese statt mit einem Ring, mit einer Hohlkugel anstellt, wie es auch schon Kamerlingh Onnes getan hat. Eine wirklich im ganzen supraleitende Kugel kann als einfach zusammenhängender Supraleiter nach dem Obigen niemals einen Dauerstrom

<sup>8)</sup> W. J. de Haas u. J. M. Casimir-Jonker, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden 229d [1933]; W. J. de Haas u. O. Guinau, ebenda 241a und 241b [1936]; W. J. de Haas, O. A. Guinau u. J. M. Casimir-Jonker, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden, Suppl. 82d.

<sup>9)</sup> Nature [London] **139**, 1065 [1937].

<sup>10)</sup> M. v. Laue, Physik. Ztschr. **43**, 274 [1942].

führen; es müßten sie dabei (siehe die Abbildung) magnetische Kraftlinien durchsetzen, welche in einen Supraleiter eben nicht so tief eindringen können.



Abbild. Die Hohlkugel mit Dauerstrom und die Kraftlinien seines Magnetfeldes.

Tatsächlich besteht die Kugel in diesem Versuch aus einer supraleitenden, ringförmigen, den Strom tragenden Äquatorialzone und zwei Polkappen im Zwischenzustand; durch diese, d. h. durch die normalleitenden Teile des Gemenges, können sich die Kraftlinien hindurchwinden. Auch für die Deutung einiger unter den Feldverdrängungsversuchen Meißners muß man den Zwischenzustand heranziehen. Daß er seinerzeit noch nicht bekannt war, hat jene schöne Entdeckung der Anerkennung zwar nicht beraubt, aber diese doch etwas verzögert.

Unsere Übersicht soll in aller Kürze darstellen, was wir heute von der Theorie der Supraleitung mit einiger Sicherheit zu wissen glauben. Wir dürfen nicht verschweigen, daß es noch manches unerklärte Versuchsergebnis gibt. Durchschreitet man z. B. den Sprungpunkt zunächst bei sinkender, darauf wieder bei steigender Temperatur, so findet man in vielen

Fällen für den Widerstand eine Art Hysteresekurve, deren aufsteigender Ast sich mit dem abfallenden nicht vollständig deckt. Auch sind wir dem eigentlichen Ziel der Theorie, der wellenmechanischen Deutung der Supraleitung, nach Ansicht des Verfassers noch keineswegs nahe. Immerhin bietet, was wir hier ausführten, doch wohl eine zuverlässige Grundlage für künftige Forschung.

#### 194. Géza Zemplén, Rezső Bognár und László Mester: Synthese des Sakuranins, des *p*-Isosakuranins und des 4-Methyl-*p*-phlorrhizins.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1942.)

Aus der Rinde der japanischen Kirsche *Prunus yedensis* Matsumura (japanisch Sakura genannt) isolierte Y. Asahina<sup>1)</sup> ein neues Glykosid, dem er den Namen Sakuranin gab und das später in größerer Menge aus *Prunus serrulata* Lindl (var. *albida* Makino, subvar. *speciosa* Makino) dargestellt werden konnte<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Arch. Pharmaz. **246**, 259 [1908].

<sup>2)</sup> Y. Asahina, I. Shinoda u. M. Inabuse, C. **1928** I, 1672.