

ben erteilt, so daß beim Anschlagen der verschiedenen Plena in gleicher Tastenlage verschieden gefärbte Klänge hörbar werden. Außerdem unterscheiden sich die einzelnen Werke durch ihre örtliche Lage und die Schalldruckniveaus. Abb. 1 gibt das Ergebnis von Oktavsiebanalysen beim jeweils gleichzeitigen Anschlag

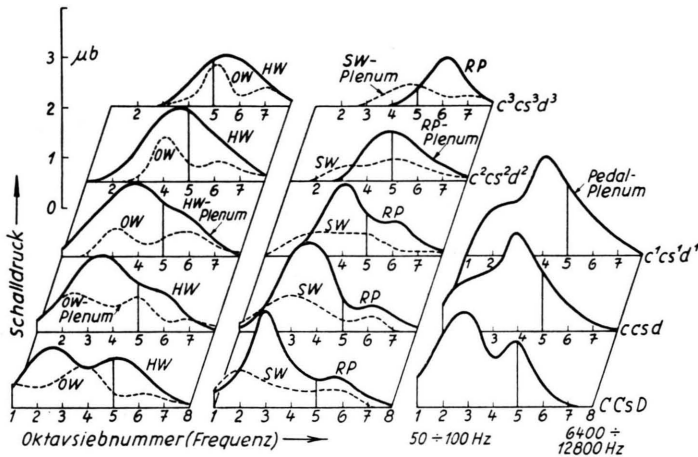


Abb. 1.

der C Cis D-Tasten wieder. Die ermittelten Kurven beweisen eindeutig, daß die vorliegende Aufgabe gelöst werden konnte. Wegen der Diskussion der Kurven sei auf eine frühere Arbeit<sup>4</sup> hingewiesen.

Bei der PRÄTORIUS-Orgel waren die Messuren nach Maßen des PRÄTORIUS und COMPENIUS von Pfr. RÖSSLER angegeben worden. Die akustische Mitwirkung erstreckte sich bei diesem Vorhaben vor allem auf die Ausgestaltung des Raumes, der früher durch seine ellipsoide Form den Ruf schlechter Akustik besaß. Durch sägezahnförmige Staffelung der Wände wurde eine gegen früher bessere Schallverteilung erzielt, daneben wurden die Wände als Tiefenabsorber ausgebildet, so daß die Nachhallzeit mit 1,5 sec bei voller Besetzung auch für Orgelmusik angemessen erscheint. Bei 100 Hz hat der Frequenzgang der Nachhallzeit einen bisher als günstig angesehenen Anstieg, bei noch tieferen Frequenzen wird die Nachhallzeit kürzer. Auch bei dieser

Orgel konnten die charakteristischen spektralen Verteilungskurven barocker Instrumente gemessen werden.

Die Restauration der FRITZSCHE-Orgel in St. Katharinen (Braunschweig) war an sich bereits beendet, als die PTB zugezogen wurde, weil die Klangwirkung noch nicht befriedigte. Die Nachmessung ergab zu große

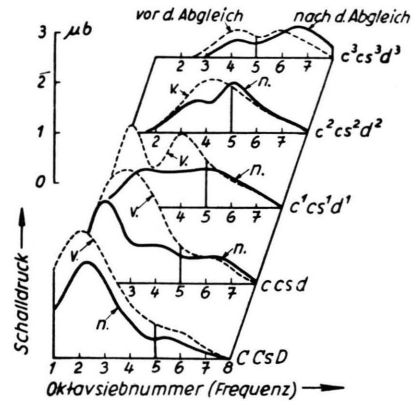


Abb. 2.

Schalldrücke in tiefen Lagen und keine höheren Maxima. In Zusammenarbeit mit dem Orgelbauer wurden die Baßpfeifen entsprechend abgedrosselt. Die Klangverteilung im Hauptwerksplenum vor und nach dem Abgleich zeigen die Oktavsiebanalysen der Abb. 2. Bei dieser Orgel konnten, soweit es das vorhandene Klangmaterial gestattete, wie man sieht, Verbesserungen der Teiltonstruktur erzielt werden.

So konnten durch Verwertung akustischer Forschungsergebnisse neue Orgeln meßbar mit den Eigenschaften hervorragender Barockorgeln ausgestattet werden, wodurch eine wesentliche Erhöhung ihres klanglichen Wertes erreicht wurde.

Für die laufende Bereitstellung von Mitteln für Untersuchungen auf dem Gebiete der Orgelakustik sei auch an dieser Stelle der Deutschen Forschungsgemeinschaft herzlich gedankt.

## Zur Supraleitung im System Niob-Stickstoff

Von GÜNTER LAUTZ und ERICH SCHRÖDER

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. 11 a, 517—519 [1956]; eingegangen am 20. April 1956)

Seit der Entdeckung der Supraleitung des Niobnitrids durch ASCHERMANN, FRIEDERICH, JUSTI und KRAMER<sup>1</sup> sind zahlreiche Arbeiten über das Verhalten dieser Sub-

stanz beim Übergang zur Supraleitung erschienen<sup>2,3,4,5</sup>. Ein Teil dieser Untersuchungen basiert auf der Bestimmung des elektrischen Widerstandes, wobei die verschiedenen Autoren ihr Interesse insbesondere auf die äquivalente Verbindung richteten. Da das Niobnitrid zu den Einlagerungsverbindungen gehört, können die elektrischen Messungen durch die Ausbildung von supraleitenden Fäden verfälscht werden. Aus diesem Grund sind zur Kontrolle magnetische Messungen unerlässlich. Die ersten derartigen Versuche sind von HORN und ZIEGLER<sup>2</sup>

<sup>1</sup> G. ASCHERMANN, E. FRIEDERICH, E. JUSTI u. J. KRAMER, Phys. Z. 42, 349 [1941].

<sup>2</sup> F. H. HORN u. W. T. ZIEGLER, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2762 [1947].

<sup>3</sup> D. B. COOK, M. W. ZEMANSKY u. H. A. BOORSE, Phys. Rev. 79, 1021 [1950].

<sup>4</sup> A. SELLMAIER, Z. Phys. 141, 550 [1955].

<sup>5</sup> H. RÖGENER, Z. Phys. 132, 446 [1952].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

und COOK, ZEMANSKI und BOORSE<sup>3</sup> an pulverförmigen Proben und von SELLMAYER<sup>4</sup> am kompakten Material von annähernd stöchiometrischer Zusammensetzung ausgeführt worden. Nach der sorgfältigen Arbeit von BRAUER und JANDER<sup>6</sup> über das Phasendiagramm des Systems Nb—N ist es sehr wahrscheinlich, daß der Gitteraufbau der amerikanischen Nb—N-Pulver durch Sauerstoffzusätze oder Nichtgleichgewichte verändert worden ist.

Die eigenen Untersuchungen haben nun zum Ziel, eine Abhängigkeit zwischen der Gitterstruktur der einzelnen Nb—N-Phasen und dem Eintritt der Supraleitung aufzudecken. Um eine möglichst enge Korrelation aufzustellen, standen uns einige Pulverpräparate von BRAUER und JANDER zur Verfügung\*. Als Ausgangsmaterial wurde 99,9-proz. Nb der Firma Fansteel Metallurgical Corporation, North Chicago, Ill., USA, benutzt. Nähere Einzelheiten der Herstellung der Präparate finden sich bei BRAUER und JANDER<sup>6</sup>. Da das NbN besonders in fein verteilter Form Luftsauerstoff aufzunehmen vermag, wurden die Proben unmittelbar nach ihrer Herstellung in dünnwandige Glasröhrchen von 2,7 bis 3,5 mm Durchmesser unter Wasserstoffatmosphäre abgeschmolzen. Durch Ein- und Ausschalten eines Magnetfeldes von 145 Oe wurde der Spannungsstoß in der Induktionsspule ballistisch als Funktion der Temperatur gemessen. Nach Eintritt der Supraleitung nahmen die Galvanometeraussschläge wegen des großen toten Volumens nur um etwa 30% ab. Unter Berücksichtigung des Schüttvolumens (50—60%), der Dicke der Glaswand und des Wicklungsvolumens der Spule selbst entspricht dies einem vollständigen MEISSNER-Effekt. Leider war es bei den vorliegenden Proben nicht ohne weiteres möglich, die Meßfeldstärke wesentlich herabzusetzen, doch folgt aus Messungen der Feldstärkeabhängigkeit der Übergangskurven, daß der Einfluß nicht sehr stark ist<sup>7</sup>. Die Korngröße der Pulverteilchen ist groß gegenüber der Eindringtiefe, so daß in dieser Hinsicht keine Komplikationen zu befürchten sind.

Die erforderlichen tiefen Temperaturen wurden nach der Desorptionsmethode erzeugt. Als Thermometer diente ein amerikanischer Kohlewiderstand, der mit einem Helium-Gasthermometer zwischen 20° K und 4,8° K geeicht wurde.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung sind in Tab. 1 und in Abb. 1 zusammengefaßt. Die 5. Spalte der Tabelle enthält die Temperaturen, bei denen die ersten Anzeichen einer Flußverdrängung festgestellt werden konnten. Da der Übergang zur Supraleitung nur sehr zögernd erfolgt, ist eine Festsetzung der Sprungtemperatur nicht willkürlich. In der letzten Spalte der Tabelle sind z. B. noch die Temperaturen angegeben, bei denen der Galvanometeraussschlag um 3% des der Normalleitung entsprechenden Wertes abgenommen hatte (gestrichelte Linie im Diagramm). Alle angegebenen Temperaturen mit Ausnahme derjenigen der Probe NbN<sub>0,62</sub>

Probe Nr.	Von BRAUER u. JANDER durch Analyse ermittelte Formel	Kristallstruktur der Probe	Präparat fällt durch ein Sieb von [Maschen/cm <sup>2</sup> ]	Beginn des Übergangs [° K]	Flußverdrängung 3% bei [° K]
94	NbN <sub>0,94</sub>	kub. NbN (NbN III)	10 000	13,1	12,20
82	NbN <sub>0,82</sub>	kub. NbN + tetr. NbN	10 000	10,6	9,80
80	NbN <sub>0,80</sub>	tetr. NbN	10 000	8,9	8,25
62	NbN <sub>0,62</sub>	tetr. NbN + hex. Nb <sub>2</sub> N	10 000	6,1	5,40
48	NbN <sub>0,48</sub>	hex. Nb <sub>2</sub> N	10 000	< 5,5	—
19	NbN <sub>0,19</sub>	hex. Nb <sub>2</sub> N + kub. Nb	7 500	7,2	6,58
0	Nb	kub. Nb	400	9,4	9,20
100	NbN <sub>1,00</sub>	hex. NbN (NbN I)	10 000	< 5,1	—

Tab. 1.

beziehen sich auf den Eintritt der Supraleitung beim Abkühlen.

Wie das Diagramm zeigt, werden die Übergangskurven nicht reversibel durchlaufen. Alle Proben mit Ausnahme des reinen Niob zeigen eine starke Hysteresis bezüglich der Abkühlung und der Aufwärmung. Die erste Vermutung, daß die Ursache eine Temperaturdifferenz zwischen Thermometer und Probe sei, kann experimentell widerlegt werden. So müßte sich ein mangelhafter Wärmeaustausch bei verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten in den Meßergebnissen bemerkbar machen. Bei einigen Proben wurde daher die üblicherweise 1 bis 2 Stunden betragende Meßzeit zwischen Eintritt der Supraleitung und vollständiger Supraleitung auf 5 bis 10 Minuten verkürzt. Die in dieser kurzen Zeitspanne aufgenommenen Meßpunkte stimmen exakt mit der über längere Zeit gemessenen Sprungkurve überein. Außerdem schließt das vollständige Fehlen einer Hysteresis beim reinen Niob, das unter gleichen Bedingungen gemessen wurde, die Erklärung durch schlechten Wärmeaustausch aus\*\*.

Die Übergangstemperatur der kubischen Phase, NbN III (s. Anm.<sup>6</sup>), liegt bei weitem höher als die der übrigen Präparate. Sie sinkt bei Eintritt in die tetragonale Phase und mit der Annäherung an das hexagonale Nb<sub>2</sub>N. Das reine Nb<sub>2</sub>N (NbN<sub>0,48</sub>) zeigt oberhalb der bei diesem Präparat erreichten Temperatur von 5,5° K keine Supraleitung. Dasselbe gilt von dem hexagonalen NbN I (NbN<sub>1,00</sub>), das ebenfalls oberhalb 5,1° K nicht supraleitend wird, obwohl es die Probe mit dem höchsten Stickstoffgehalt ist. Die Übergangstemperatur der Probe NbN<sub>0,19</sub> ist wohl dem reinen Niob zuzuschreiben, das hier überwiegend vorliegt. Dieser Einfluß der Gitterstruktur steht im Einklang mit Untersuchungen von MATTHIAS und HULM<sup>8</sup> über das Auftreten der Supraleitung in Verbindungen in Zu-

<sup>6</sup> G. BRAUER u. J. JANDER, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 160 [1952].

\* Für die freundliche Überlassung dieser Proben, wertvolle Messungen und Hinweise möchten wir an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. G. BRAUER verbindlichst danken.

<sup>7</sup> E. SCHRÖDER, erscheint demnächst.

\*\* Anm. b. d. Korr.: Im Gegensatz zu allen reinen Nb-N-Proben zeigen Pulverpräparate mit geringem Sauerstoffgehalt keine Hystereserscheinungen.

<sup>8</sup> B. T. MATTHIAS u. J. K. HULM, Phys. Rev. **87**, 799 [1952].

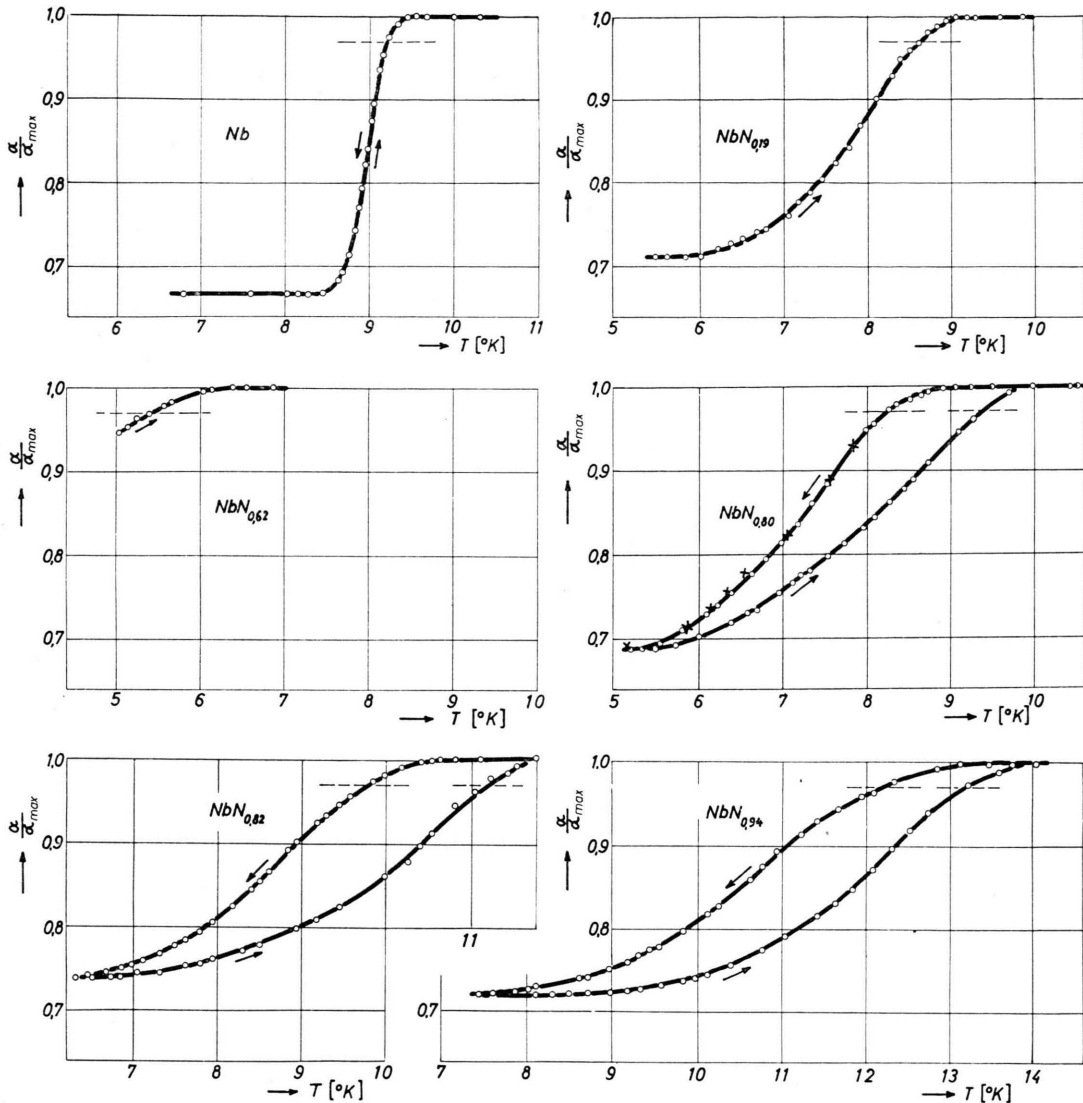


Abb. 1. Übergangskurven von Nb—N-Pulverpräparaten fürsteigende und fallende Temperaturen. ○ Durchschnittliche Abkühl- und Aufwärmzeit 1 bis 2 Stunden, × Abkühlzeit 5 bis 10 Minuten.

sammenhang mit ihrer Kristallstruktur. Aus naheliegenden Gründen lassen sich die hier bestimmten Sprungtemperaturen sehr feiner Pulverproben nicht unmittelbar mit den elektrisch ermittelten höheren Werten von kompakten Materialien vergleichen. Die Messungen werden z. Zt. an einigen Niobnitridproben mit geringem Sauerstoffgehalt fortgesetzt und an den hexagonalen Proben in das Temperaturgebiet des flüssigen Heliums ausgedehnt.

Für die Anregung zu diesen Versuchen, die Bereitstellung der apparativen Hilfsmittel und die Möglichkeit der experimentellen Durchführung dieser Arbeit möchten wir Herrn Prof. Dr. Justl herzlich danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung der Untersuchungen durch Leihgaben, Sachbeihilfen und die Gewährung eines Stipendiums an einen von uns (E. S.) zu Dank verpflichtet.