

ISBN 978-94-015-1827-7

ISBN 978-94-015-2998-3 (eBook)

DOI 10.1007/978-94-015-2998-3

ON SUPRACONDUCTIVITY I

by C. J. GORTER and H. CASIMIR

Natuurkundig Laboratorium van Teyler's Stichting te Haarlem
Instituut voor Theoretische Natuurkunde te Leiden

Summary

In this paper we give a phenomenological treatment of superconductivity based on the fundamental laws of thermodynamics and on the assumption that the magnetic induction inside a superconductive body is zero. After a brief survey of new experiments on superconductivity (§ 1) these ideas are applied to a body, which is entirely in the superconductive state (§ 2). In § 3 we consider the transition process for a needle parallel to a magnetic field and derive an equation connecting the jump of the specific heat and the derivative of the magnetic threshold value with respect to the temperature (Rutgers' equation). In § 4 these considerations are extended to a more general system of superconductive bodies; in this case there will be a continuous transition process. In § 5 the disturbance of superconductivity of a cylinder by a current flowing in the cylinder is considered in detail and Silsbee's hypothesis is confirmed. In § 6 we discuss our results and the experimental evidence for our fundamental assumptions. Some questions, which remain as yet unsolved, are mentioned.

§ 1. In the last year four different investigations, which gave rather unexpected results, have considerably increased our knowledge of phenomena, connected with superconductivity.

Firstly Keesom and v. d. Ende¹⁾ observed a discontinuous change in the specific heat of tin at the transition temperature. This result has been confirmed by Keesom and Kok, who carried out a careful determination of the magnitude of the effect for tin and lately also for thallium²⁾.

1) W. H. Keesom and J. v. d. Ende, Comm. Leiden, 219b.

2) W. H. Keesom and J. A. Kok, Comm. Leiden, 221e and 230c (Physica, 1, 175, 1934).

Secondly de Haas and his collaborators ¹⁾ found the influence of a transversal magnetic field on the resistance of a wire of elliptic cross section, to depend on the orientation of the cross section in the field. The transition curves of the resistance for different orientations were different not only in the case, that the temperature was kept constant, but also in the case, that the temperature was varied, the external field remaining constant.

Thirdly Meissner and Ochsenfeld ²⁾ discovered, that the distribution of the magnetic field in the neighbourhood of a body changes rapidly, when the body becomes supraconductive in an external magnetic field; it seemed, that in one case this phenomenon could be described by assuming the superconductor to have a magnetic susceptibility $-\frac{1}{4}\pi d$ (d being the density), but in another case (hollow leaden tube) the field appeared not to diminish inside the tube.

Fourthly de Haas and Mrs. Casimir ³⁾ studied the local distribution of the magnetic field inside a monocrystalline cylinder of tin at various external fields and temperatures. Prof. de Haas kindly allowed us to acquaint ourselves before the publication with the results, which show, that the magnetic field has the tendency to disappear entirely, when the external field or the temperature are low enough. The remaining internal magnetic field is inhomogeneous and disappears in a transversal field at first in the exterior parts of the cylinder.

All these new results, and some other results of apparently minor importance, require to be discussed thoroughly in order to see, in how far they allow new conclusions concerning the nature of the supraconductive state, and in how far they have to be considered as merely secondary effects.

The first result seems to make a thermodynamical treatment of the transition to the supraconductive state feasible. Following a suggestion of Langevin ⁴⁾, the transition can be described as a

1) W. J. de Haas, Leipz. Vortr., 1933, 59; W. J. de Haas, J. Voogd and Miss J. Jonker, Comm. Leiden 229c (Physica, 1, 281, 1934).

The importance of such measurements has been emphasized by von Laue, see M. von Laue, Phys. Zs., 33, 793, 1932.

2) W. Meissner und R. Ochsenfeld, Naturw., 21, 787, 1933.

3) W. J. de Haas, and J. Casimir, Comm. Leiden 229d, Physica, 1, 00c, 1934.

4) P. Langevin, Rapp. et Disc. du 1er Conseil Solvay, 311, 1911.

transition between two phases: the normal phase and the supraconductive phase.

A first trial in this direction has been made by Keesom¹⁾, long before the jump in the specific heat was discovered. After its discovery, Rutgers²⁾, starting from Ehrenfest's consideration of phase transitions of second order, derived a relation between the jump in the specific heat and the derivative of the magnetic threshold value with respect to the temperature. This relation has been confirmed beautifully for tin and lately also for thallium, if the „longitudinal” threshold values are used.

One of us considered the state of affairs more in detail³⁾ and arrived at the conclusion, that Ehrenfest's picture is not quite applicable to the transition to the supraconductive state. Limiting himself to those supraconductive states, where the induction B equals 0, he showed, that Rutgers' equation is identical with the statement, that the second law of thermodynamics applies to the magnetic disturbance, in spite of the fact, that the dying out of the so called persisting currents seems at first sight to be an irreversible phenomenon. He also found, that in non-longitudinal cases one has to expect, that, at external fields smaller than the longitudinal threshold value, some parts of the body may be in the normal state, while other parts are supraconductive.

In order to account for Meissner's and for de Haas' newer results, one of us recently suggested⁴⁾, that in the supraconductive state B may always equal zero, this assumption clearing also unsolved questions in the previous thermodynamical treatment.

In the present paper these considerations will be worked out and extended in various respects. §§ 2 and 3 are essentially identical with considerations in *A*. § 4 extends the arguments of § 3, which apply to the longitudinal case, to bodies of arbitrary shape. In § 5 the disturbance by a current is considered and § 6 contains a discussion of results and as yet unsolved problems.

§ 2. Let us consider a metal body (weight 1 gram) in a homogeneous external field H_1 (a field, that would be homogeneous and

1) W. H. Keesom, Rapp. et Disc. de 4ième Conseil Solvay, 289, 1924.

2) P. Ehrenfest, Leiden Comm., Supp. 75b, see Nachtrag.

3) C. J. Gorter, Arch. Teyler, 7, 378, 1933 (quoted as A).

4) C. J. Gorter, Nature, 132, 931, 1933.

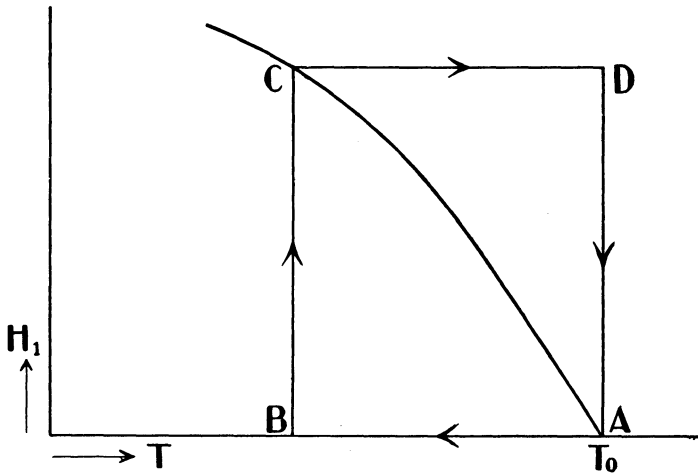
have the value H_1 , if the body were not present, everything else remaining unchanged). In any point of the body, we can describe the state of things by the variables T , H_1 and B . H_1 and B are connected with the well-known variables H and P by the relations:

$$H = B - 4\pi P, \quad (1)$$

$$P = \chi Hd, \quad (2)$$

$$H = H_1 - \varepsilon P, \quad (3)$$

where d is the density, χ the magnetic susceptibility and ε the demagnetisation factor; this factor is constant throughout the body



if we have to do with an ellipsoid, and if χ is a constant. It is usual to introduce H and B as variables in the discussion of magnetic phenomena, but for several reasons we prefer in our case H_1 and B . One of these reasons is, that the work, done by the external field on the body has then a simple form; a second is, that it is often impossible to distinguish in a superconductor between polarisation P and the effect of currents on the surface.

If we cool the body to a temperature below the normal transition-point in a zero external field and then apply a field H_1 , which is not strong enough to disturb superconductivity in any part of the body, we must expect such persisting currents to be induced on the surface of the body, that B remains zero at the inside of it. The same phenomenon can formally be described by assuming the magnetic

susceptibility to be: $\chi = -1/4 \pi d$. If an isolated body has not the shape of a ring, we can completely describe its behaviour in a field by putting: $\chi = -1/4 \pi d$, or $B = 0$ inside the body. If, however, we have to do with a superconductive ring, we must add the condition, that the total magnetic flux through the ring must remain zero.

It has been suggested previously (see § 1), that, if we start with a body in a magnetic field and then lower the temperature, the condition $B = 0$ will also be fulfilled in those parts of the body, which are in the superconductive state. It is clear, that, if we consider the possibility, that superconductive *rings* have been formed, the total flux through such rings will have to remain constant, but will not necessarily be zero.

The work, done by the external field on the body is $H_1 d\sigma$ where σ denotes the total magnetic moment in the direction of H_1 ¹⁾. Then the first law of thermodynamics yields:

$$dQ = dE - H_1 d\sigma, \quad (4)$$

where dQ is the supply of heat and dE the change of the energy of the body in the field. Introducing H_1 and T as independent variables, we get:

$$dQ = \left[\frac{\partial E}{\partial T} - H_1 \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right] dT + \left[\frac{\partial E}{\partial H_1} - H_1 \frac{\partial \sigma}{\partial H_1} \right] dH_1. \quad (5)$$

If the body is and remains in the normal or in the superconductive state, we can certainly apply the second law of thermodynamics (dQ/T is a total differential), which yields:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial E}{\partial H_1} - H_1 \frac{\partial \sigma}{\partial H_1} \right], \quad (6)$$

and so:

$$dQ = \left[\frac{\partial E}{\partial T} - H_1 \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right] dT + T \frac{\partial \sigma}{\partial T} dH_1. \quad (7)$$

1) This is the work, done by the current in the coil, which brings about H_1 . The magnetic interaction energy $(\Delta \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} (H^2/\beta\pi) d\omega)$, amounting to: $+ H_1 \sigma$ is then considered as belonging to the system. If on the contrary, we define our system in such a way, that this interaction energy does not belong to it, the expression for the work is: $-\sigma dH_1$. See: C. J. G o r t e r, Arch. Teyler, 7, 183, 1932, and also F. B l o c h, Hb. f. Radiol., VI, II, 378, 1933, whose derivation however seems not quite correct. The following arguments remain essentially the same, if the latter expression (which is quite usual for electric polarisation) is accepted. The energy is merely diminished by $H_1 \sigma$, and the place of the thermodynamical potential is taken by the free energy and vice versa.

In the supraconductive state $\partial\sigma/\partial T = 0$, and if we neglect the susceptibility of the normal metal (which is of the order of 10^{-6}) this certainly also applies to the normal metal. So we get from (7)

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) dT \quad (8)$$

and from (6)

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial H_1 \partial T}\right) = H_1 \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial H_1 \partial T}\right) = 0 \quad (9)$$

and hence

$$dQ = c(T)dT. \quad (10)$$

So we find, that a change in H_1 is not accompanied by any caloric effect, and that the specific heat is independent of H_1 .

§ 3. Let us now fix our mind upon the special case of a body having the shape of a very long ellipsoid (needle), orientated parallel to H_1 . We know from de Haas and Voogd's investigations¹⁾, that in such cases, at least if we have to do with a single crystal, sharp transitions²⁾ between the normal and the supraconductive states occur (longitudinal case), in contrast with the rather extensive intervals of transition, which are observed, if the field is perpendicular to the axis of a long wire.

In fig. 1 the transition curve has been drawn in the $H_1 - T$ -diagram. Let us consider the cyclical process $ABCD A$ of this figure. From Keesom and Kok's measurements we know, that at $A(T = T_0)$ no heat of transition exists, but that the specific heats in the normal state c_n and in the supraconductive state c_s , are different.

Applying the first law of thermodynamics, (4) and (10) (except for the transitionpoint C , where the latter equation is not valid) we get:

$$-\int_{T_2}^{T_0} (c_s - c_n) dT + Q_2 = -\int_0^{\sigma_2} H_1 d\sigma + H_2 \sigma_2, \quad (11)$$

where the index 2 indicates the transitionpoint at C and Q_2 is the heat of transition at C .

From potentialtheory we know, that, if we admit $B = 0$ inside the

1) W. J. de Haas and J. Voogd, Comm. Leiden, 212c, 214c.

2) It is of course not certain, that, when the resistance has vanished, the whole body is in the supraconductive state, but for the limiting case of an extremely oblong ellipsoid this seems very plausible.

body, $\sigma = -H_1/(4\pi - \varepsilon)d$, where ε is the demagnetisation factor. In the case considered $\varepsilon = 0$ and thus:

$$\sigma = -\frac{H_1}{4\pi d}, \quad (12)$$

and (11) becomes:

$$Q_2 = \int_{T_2}^{T_0} (c_s - c_n) dT - \frac{H_2^2}{8\pi d} \quad (13)$$

Up to now, we have hardly made any special hypothesis, but now we introduce the assumption, that the second law of thermodynamics applies also to the transition at C . Applying the second law to our cyclical process ($\int dQ/T = 0$), we get:

$$\frac{H_2^2}{8\pi d} = \int_{T_2}^{T_0} (c_s - c_n) dT - T_2 \int_{T_2}^{T_0} \frac{c_s - c_n}{T} dT. \quad (14)$$

The important equation (14) may also be obtained in a different way. In analogy to the usual transitions of phase, it may be useful to introduce the thermodynamical potential (Z -function; free energy at constant pressure, in our case at constant external field.) For the supraconductive state the Z -function will be:

$$Z_s = T \int_T^{T_0} \frac{c_s}{T} dT - \int_T^{T_0} c_s dT + \frac{H_1^2}{8\pi d} + AT + B, \quad (15)$$

where A and B are arbitrary constants; and for the normal state:

$$Z_n = T \int_T^{T_0} \frac{c_n}{T} dT - \int_T^{T_0} c_n dT + AT + B \quad (16)$$

If the body is in the supraconductive state $Z_s < Z_n$. If we increase the external field, Z_s increases and the transition to the normal state can occur when $Z_s = Z_n$; and it *will* occur at this value, if the transition is reversible. By equalising Z_s and Z_n we get equation (14).

Thus it seems possible to predict the magnetic threshold values H_2 , if the difference of the specific heats in the normal and in the supraconductive state is known as a function of the temperature. For the immediate neighbourhood of the normal transitionpoint ($H_1=0$) we get:

$$\left(\frac{dH_2}{dT_2}\right)^2 = \frac{4\pi d (c_s - c_n)}{T_0}, \quad (17)$$

This is identical with R u t g e r s' equation. This equation has been verified for tin and for thallium ¹⁾ and gives excellent agreement with the measurements. So it appears, that it was legitimate to apply the second law of thermodynamics to the transitionprocess at C. This result will be discussed in § 6.

§ 4. Let us now consider an arbitrary body in an external magnetic field H_1 . As long as the body is completely in the supraconductive state, the Z -function ²⁾ is given by $Z_{s,0} + (1/8\pi d)\kappa H_1^2$, but the constant κ is now different from unity, and depends in a complicated way on the shape of the body and its orientation in the field ³⁾. If there would exist a sharp transition of the body as a whole from the supraconductive to the normal state, one would expect this transition to occur when $Z_n - Z_{s,0} = (1/8\pi d)\kappa H_1^2$ that is ⁴⁾ when $H_1 = \sqrt{\kappa H_2}$.

Such a sharp transition, however, would be in disagreement with d e H a a s and V o o g d's measurements on the resistance of a monocrystalline tin wire in a transversal magnetic field ⁵⁾. Also from a theoretical point of view one can hardly expect the transition to take place in this way, since it is quite possible, that part of the body may be in the normal state, another part remaining supraconductive. It seems reasonable to assume, that, as soon as the transition of a very small part of the body from the supraconductive state to the normal state will be accompanied by a decrease of the total Z -function, a continuous transition process will start.

We will now calculate the change of magnetic energy and the corresponding change of Z , when such an infinitesimal variation takes place.

The magnetic energy E_m , will be given by $-(1/8\pi d)\kappa H_1^2$, for $E_m = \int H_1 d\sigma$. On the other hand we have:

$$E_m = \frac{1}{8\pi} \iiint H^2 dv_e - \frac{1}{8\pi} \iiint H_1^2 dv_{e+i} \quad (18)$$

The first integral is taken over the exterior volume, the second one also over the interior of the body. H denotes the field when the body is

1) W. H. K e e s o m and J. A. K o k, Physica, 1, 175, 1934, Leiden Comm. 230c.

2) $Z_{s,0} = T \int_0^T \frac{c_s}{T} dT - \int_0^T c_s dT$; $Z_n = T \int_0^T \frac{c_n}{T} dT - \int_0^T c_n dT$.

3) $\kappa > 1$, e.g. for a sphere $\kappa = 3/2$, for a cylinder in a transversal field $\kappa = 2$.

4) $H_2^2/8\pi d = Z_n - Z_{s,0}$.

5) W. J. d e H a a s, and J. V o o g d, Comm. Leiden 212c.

present. It is determined by the condition, that in any point at the surface of the body, the normal component of H is zero and that $H \rightarrow H_1$ at large distances from the body. We will assume that H_1 , though practically homogeneous in a large region of space, is produced by a finite coil and therefore tends to zero in infinity more rapidly than r^{-2} . We will calculate the change of E_m , δE_m , when at a point on the surface of the body an element of volume δv is supposed to be transformed into the normal state. Such a change of shape of the superconductive region will give rise to an additional $\delta H = \nabla \delta \Phi$ but to the first order of magnitude this will give no contribution to E_m , for

$$2 \iiint H \delta H dv_e = 2 \iiint (\nabla \cdot H \delta \Phi) dv_e = 0. \quad (19)$$

because of the conditions imposed on H . On the other hand the element of volume δv is now an exterior element and gives a contribution to E_m :

$$\delta E_m = \frac{1}{8\pi} H_i^2 \delta v \quad (20)$$

where H_i is the value of the field H at the point considered. Since $E_m + \delta E_m$ is still of the form $(1/8\pi) (\kappa + \delta\kappa) H_1^2$, the corresponding change of Z will be given by $-(1/8\pi) (\kappa + \delta\kappa) H_1^2$ and thus by:

$$\delta Z = -\frac{1}{8\pi} H_i^2 \delta v \quad (21)$$

There is no difficulty in extending this theorem to a more general system of superconductive bodies, including rings in an arbitrary magnetic field. It is convenient to regard the magnetic field as being produced by superconductive rings ¹⁾, that form part of our system. If we then calculate the change of total magnetic energy, when a variation in the shape of one of the bodies occurs taking into account the condition, that the magnetic flux through any ring must remain constant, we will find exactly the same result as when we introduce a Z -function and calculate δZ ²⁾.

Be i_k the current in the k^{th} ring, the magnetic energy will be of the form:

$$W_m = \frac{1}{2} \sum_{k,l} L_{kl} i_k i_l, \quad (22)$$

1) The idea of introducing superconductive rings in order to avoid difficulties connected with the definition of magnetic energy is due to H. A. L o r e n t z.

2) For if the „external” work is always zero, the change in the Z -function has to be replaced by the change in the free magnetic energy.

where L_{kl} is an intricate function of the shape and orientation of all the supraconductors concerned. Put $\phi_l = (\partial W / \partial i_l)$, then:

$$\phi_l = \Sigma L_{kl} i_k = -\frac{1}{c} N_l, \quad (23)$$

where N_l is the flux through the l^{th} ring. It is now easily shown, (and a well known theorem in theoretical dynamics) that:

$$(\delta W_m)_p = -(\delta W_m)_i \quad (24)$$

$(\delta W_m)_i = \delta E_m$ may be calculated in exactly the same way as before, so we find again:

$$\delta Z = (\delta W_m)_p = -\frac{1}{8\pi} H_t^2 \delta v \quad (25)$$

Let us suppose, that in the element of volume δv supraconductivity has been replaced by the normal state. The total change of Z will be given by:

$$\delta Z = \delta v [(Z_m - Z_{s,0}) d - \frac{1}{8\pi} H_t^2] \quad (26)$$

This will be negative if $|H_t| > H_2$, the threshold value in the longitudinal case. As soon as this is the case the field will begin to penetrate into the body ¹⁾.

When the field is increasing, the volume of the supraconductive parts of the body will gradually diminish. The boundaries of these parts (as far as they do not coincide with the surface of the body), will have to be such, that everywhere $H_t = H_2$. The transition process will come to an end when $H_1 = H_2$, for clearly there can exist no region where B equals 0 such, that $H_t < H_1$ at all points of the boundary.

Qualitatively these results are in agreement with de Haas and Vogt's experiments, but our considerations do not yet give a complete picture of the transition process. In § 6 we will make some further remarks on that problem.

§ 5. From Kamerlingh Onnes, Tuyn, de Haas and

1) We thus have given a thermodynamical derivation of the condition formulated by M. von Laue, Phys. Zs. 33, 793, 1932.

Voogd's measurements¹⁾ it is known, that, if the measuring current in a wire is increased, the transition temperature shifts towards lower values. The magnitude of the shift is in good agreement with Silsbee's rule, stating that supraconductivity will be disturbed as soon as the magnetic field produced by the current at the surface of the wire equals the normal threshold value in a homogeneous field at the temperature considered.

We will try to consider this disturbance by a current, flowing in the superconductor itself from our thermodynamical point of view.

We will suppose again, that inside the wire B equals 0; this will certainly be true if we suppose that the metal has first been cooled below the transition temperature and that afterwards the current has been switched on. The current will then flow along the surface of the wire.

Let us suppose that our superconductor forms part of a very large, entirely superconductive circuit, and ask at which value of the current the arrangement ceases to be stable. From the preceding section we know, that this will be the case as soon as the tangential field $H_t > H_2$. Then the field will penetrate into the body, supraconductivity will be disturbed near the surface and the current will be forced to flow deeper inside the wire. As the total current will scarcely be affected by this retreat, the magnetic field at the surface of the remaining superconductive parts will even be higher than it was previously at the surface of the wire itself. So the superconductive region, at the surface of which the current flows, will have to retreat again and again, without being able to reach a state of equilibrium. This process can only terminate in the disturbance of the current, though the exact mechanism of this disturbance cannot be found from the above line of reasoning, which involves that the total magnetic flux through the whole circuit has always to remain constant (see § 6). Still it is satisfactory, that we can conclude to the existence of a maximum for the current, which cannot be surpassed without losing the possibility of a stable superconductive system. Silsbee's rule is defined more precisely by our result, since our condition is, that the magnetic field at the surface cannot be greater than the longitudinal threshold field (the difference between longi-

1) H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 133a.

W. T u y n and H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 174a.

W. J. de Haas and J. Voogd, Comm. Leiden 214c.

tudinal and transversal disturbance was not known at the time the rule was formulated).

It is possible to arrive at the same result, without explicitly making use of the picture of an entirely supraconductive circuit. As this derivation is rather instructive in as far as it illustrates another aspect of the mechanism of the disturbance, we will also give it here.

In § 4 we have seen, that, if we define our system in such a way that no external work is done, the Z -function is replaced by the free energy, the transition of a small element of volume δv to the normal state occurring as soon as the corresponding change in the total magnetic energy is equal to or greater than the corresponding difference in the thermal free energy $d(Z_n - Z_{s,0}) \delta v$. The magnetic energy here only comprises the energy of selfinduction and of mutual induction of the persisting currents.

In analogy to this formulation we can expect, returning to a cylindrical wire carrying a current, that supraconductivity will retire from a volume δv if the corresponding decrease of the energy of the current will be larger than the increase of the thermal free energy.

The „change of the energy of the current” can be derived from the well known expression for the force exerted by two parallel elements of current I_z and J_z on another. This force, acting perpendicular to the currents, is:

$$(I_z J_z \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r}, I_z J_z \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{r}, 0)$$

where $r(x, y, z)$ indicates the line connecting the elements. As long as we keep z constant, this force may be derived formally from a „mutual potential energy” $W_m = -I_z J_z / r$. By integration of this expression we can calculate the total „mutual potential energy” of all the elements of a current flowing homogeneously on the surface of a cylinder of radius R and length L . We obtain, if $R \ll L$

$$W_m = -i^2 L \log 2L/R \quad (27)$$

where i denotes the total current. The increase of this energy when R decreases by δR is:

$$\delta W_m = -\frac{Li^2}{R} \delta R = -\frac{i^2}{2\pi R^2} \delta v \quad (28)$$

We have seen, that it has to be expected, that supraconductivity will be disturbed if this $-\delta W_m > \delta F_t$. This leads to

$$\frac{L^2}{2\pi R^2 d} > \int (c_s - c_n) dT - T \int \frac{c_s - c_n}{T} dT.$$

We have found in § 3 that

$$H_2^2/8\pi d = \int_T^{T_0} (c_s - c_n) dT - T \int_T^{T_0} \frac{c_s - c_n}{T} dT$$

and further we know, that

$$H_t = 2 i/R,$$

so our condition becomes:

$$H_t^2 > H_2^2$$

in agreement with the result deduced by our first method.

§ 6. In the preceding paragraphs we have tried to give a consistent thermodynamical treatment of the transitions from the supraconductive state to the normal state, supposing B to equal zero in the supraconductive state. From the validity of R u t g e r s' equation we concluded, that apparently the second law of thermodynamics applies to the transition. This result suggests, that the transition is essentially reversible, which would mean, that, whenever a part of a body becomes supraconductive, such persisting currents are started, that the external field will be screened off, in order that $B = 0$ inside the supraconductive part.

This hypothesis was proposed by one of us after the appearance of M e i s s n e r and O c h s e n f e l d's publication on the distribution of the magnetic field in the neighbourhood of a supraconductor. However, already d e H a a s, V o o g d and Miss J o n k e r's result on the transversal disturbance in tin wires of elliptic cross-section contained an indication in favour of this hypothesis. V o n L a u e's idea, that the beginning of the disturbance is determined by the maximal tangential value of the magnetic field, a supposition, which in § 4 could be justified by our thermodynamical treatment, explains why the beginning depends on the orientation of the transversal field with respect to the elliptic wire. For this explanation the existence of persisting currents is essential, and the

result, that also in a constant field the transition curve of the resistance depends on the orientation, indicates, that also in this case we have to do with persisting currents (or, what amounts to the same: large negative susceptibilities).

It is well known, that Meissner's and Ochsenfeld's measurements of the field between two parallel tin cylinders in an external transversal field are in very good agreement with the assumption $B = 0$.

Also de Haas and Mrs. Casimir's recent measurements on the distribution of the field inside a tin cylinder prove, that the magnetic field undergoes important changes when the cylinder becomes supraconductive and that in some regions B vanishes completely.

Though certainly the assumption $B = 0$ cannot be considered as rigorously proved by all these measurements, this assumption offers undoubtedly the most simple and elegant way of explaining qualitatively the phenomena observed, with which it is never in contradiction.

An apparent difficulty is furnished by Meissner and Ochsenfeld's result, which is confirmed by de Haas and Mrs. Casimir's observation, that sometimes far below the transition-temperature and even in the absence of an external field, regions in the body may exist, where certainly $B \neq 0$. It seems to us, that this may be ascribed to supraconductive rings inside the body, as certainly the conditions in these experiments favoured the formation of such rings. Inside the rings the field due to the current along the rings may prevent the transition to the supraconductive state. Probably also Kamerlingh Onnes and Tuyen's observations on persisting currents in a sphere may be ascribed to such rings.

A second problem, which is not yet completely solved, is the mechanism of the gradual disturbance of supraconductivity (e.g. in a transversal magnetic field). One could imagine, that, as soon as the tangential magnetic field will surpass the critical value, supraconductivity will retire from the surface to deeper regions of the body. This picture, however, is not satisfactory, for then, in general, the field at the surface of the body would decrease, so that, at least if the transitions are really reversible, at the surface new supraconductive regions would be formed. So it seems better to imagine, that part of

the superconductor will be perforated or reduced to pieces, rather than to suppose that there will exist a sharp retiring boundary between the two phases. The mean magnetic field in larger regions will then have some value between zero and the maximum value, in agreement with de Haas and Mrs. Casimir's results. In practice the condition $B = 0$ may thus perhaps lose its rigour in the neighbourhood of the transition line.

We hope, however, to be able to treat the problems of gradual disturbance together with the phenomena of hysteresis and the formation of rings as well as some more purely theoretical questions in a second paper.

We wish to express our thanks to Prof. W. J. de Haas and Prof. A. D. Fokker for their stimulating interest in these considerations.

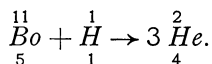
ENERGY DISTRIBUTION BETWEEN THE PRODUCTS OF THE TRANSMUTATION OF BORON ATOMS

by A. D. FOKKER, H. D. KLOOSTERMAN and
F. J. BELINFANTE

Zusammenfassung

Oliphant und Rutherford haben durch Zählung die statistische Energieverteilung festgestellt unter den aus der Proton-boriumtransmutation entstandenen α -Teilchen. Es werden zwei Versuche beschrieben, die experimentelle Kurve unter exakten Wahrung der Impulserhaltung theoretisch zu ergründen. Diese Versuche führten noch nicht zum Ziel.

The transmutation of the atoms of Boron has been studied in detail by Oliphant and Rutherford¹⁾. After capturing fast protons, from 80 kV upwards, boron atoms become a source of α -particles. They are supposed to split up in three parts according to the formula



Oliphant and Rutherford counted the numbers of α -particles which could be detected at various distances from the source. They obtained a curve giving the relative numbers of particles having an energy exceeding the amount corresponding to the stopping power of the intervening air path. In discussing this experimental curve they only considered cases in which the momentum of one of the α -particles bisected the angle between the momenta of the remaining pair. We will try to find what theory leads us to expect, and, to that end, consider the case from two different points of view without such a restriction.

We will first assume the law of conservation of momentum to hold, the mass and charge 12 and 6 initially being at rest before exploding

¹⁾ M. L. E. Oliphant and Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. A 141, 259, 1933.
Archives Teyler

into three α -particles. The momenta of the three particles will then be represented by the sides of a triangle, and the shape of this triangle will determine the ratio between the sides and hence the ratio between the energies of the particles. The probability distribution of the total energy between the three particles will thus depend on the probability distribution of arbitrary shapes of triangles.

We can visualize the possibilities of these shapes by availing ourselves of the fact that the sum of the angles amounts to π . If we draw an equilateral triangle of height π , the sum of the perpendiculars from any point inside on the three sides will be equal to π . They can therefore represent three angles in a triangle, and every point in the equilateral triangle of height π represents a certain shape. It is natural to use this triangle for defining probabilities of shape, which is done by putting the probability of the representing point falling in a certain area of the triangle proportional to that area.

The centre of the triangle represents the three particles having equal momenta in directions making angles of 120° with each other. The median lines represent the cases considered by Rutherford and Oliphant.

The lines connecting centres of sides represent cases in which the momenta of two particles are at right angles to each other, with the result that the third particle has half the total energy. The sides represent the cases in which the energy has been divided up between two particles only.

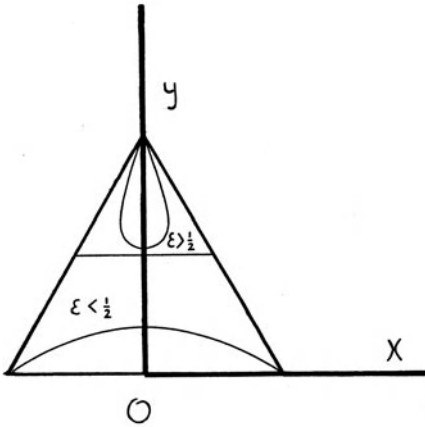


Fig. 1.

If we choose our origin at the centre of the base of the equilateral triangle, the X-axis along that base, and the Y-axis through the top, then the perpendiculars from a point (x, y) on the sides are

$$y, \quad \frac{1}{2}\pi - (\frac{1}{2}y + \frac{1}{2}x\sqrt{3}), \quad \frac{1}{2}\pi - (\frac{1}{2}y - \frac{1}{2}x\sqrt{3})$$

respectively. In the triangle of momenta, represented by this point, the sides will be proportional to the sines of the opposite angles. Thus the energies of the particles, the masses being equal, will be to each other in the same ratio as are

$$\sin^2 y, \quad \cos^2 \left(\frac{1}{2}y + \frac{1}{2}x\sqrt{3}\right), \quad \text{and} \quad \cos^2 \left(\frac{1}{2}y - \frac{1}{2}x\sqrt{3}\right).$$

The fraction of the total energy, possessed by one of the particles, will therefore be

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{\sin^2 y}{\sin^2 y + \cos^2 \left(\frac{1}{2}y + \frac{1}{2}x\sqrt{3}\right) + \cos^2 \left(\frac{1}{2}y - \frac{1}{2}x\sqrt{3}\right)} \\ &= \frac{\sin^2 y}{\sin^2 y + 1 + \cos y \cos x\sqrt{3}}. \end{aligned}$$

The maximum for ϵ is $\frac{2}{3}$, when $y = \pi$, $x = 0$, in the top of the triangle. The minimum for ϵ is 0, when $y = 0$, in points of the base of the triangle. On the two sides and on the horizontal half way up, where $y \pm x\sqrt{3} = \pi$, and $y = \frac{1}{2}\pi$ resp., the value for ϵ is $\frac{1}{2}$, and it is $\frac{1}{3}$ at the centre of the figure. If now we draw curves $\epsilon = \text{constant}$, the probability of this one particle having an energy below or equal to ϵ will be measured by the area between this curve and the base. The other particles will have similar chances. The area of the triangle being $\frac{1}{2}\pi^2\sqrt{3}$, we require to know the integral

$$f(\epsilon) = \frac{\sqrt{3}}{\pi^2} \iint dx dy, \quad \text{for } 0 < \frac{\sin^2 y}{1 + \sin^2 y + \cos y \cos x\sqrt{3}} < \epsilon.$$

We shall show (see below), that if we put

$$a = \sqrt{\frac{2-3\epsilon}{\epsilon}},$$

then

$$f(\epsilon) = \frac{4}{\pi^2} \int_a^\infty \frac{tdt}{1+t^2} \log \frac{t+1}{t-1}, \quad \text{for } \epsilon < \frac{1}{2},$$

$$f(\epsilon) = 1 - \frac{4}{\pi^2} \int_0^a \frac{tdt}{1+t^2} \log \frac{1+t}{1-t}, \quad \text{for } \epsilon > \frac{1}{2}.$$

The probability $w(\varepsilon) d\varepsilon$ of a particle having a fraction of the total energy between ε and $\varepsilon + d\varepsilon$ is given by

$$w(\varepsilon) = \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{2}{\pi^2 \varepsilon (1-\varepsilon)} \log \frac{\sqrt{2-3\varepsilon} + \sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{2-3\varepsilon} - \sqrt{\varepsilon}}, \quad \text{for } \varepsilon < \frac{1}{2},$$

$$w(\varepsilon) = \frac{2}{\pi^2 \varepsilon (1-\varepsilon)} \log \frac{\sqrt{\varepsilon} + \sqrt{2-3\varepsilon}}{\sqrt{\varepsilon} - \sqrt{2-3\varepsilon}}, \quad \text{for } \varepsilon > \frac{1}{2}.$$

The curve giving $f(\varepsilon)$ has thus three vertical tangents, for $\varepsilon = 0$, for $\varepsilon = 1$ and for $\varepsilon = \frac{1}{2}$. To calculate it, one can use the expansions

$$f(\varepsilon) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{2\nu+1} \frac{1}{a^{2\nu+1}} \left(1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} \dots + \frac{(-1)^\nu}{2\nu+1} \right) \quad \text{for } \varepsilon < \frac{1}{2},$$

$$f(\varepsilon) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu-1}}{2\nu+1} a^{2\nu+1} \left(1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} \dots + \frac{(-1)^{\nu-1}}{2\nu-1} \right), \quad \text{for } \varepsilon > \frac{1}{2}.$$

The experimental curve of Oliphant and Rutherford gives the number of particles which possess a fraction of the total energy greater than ε . We have therefore to compare $1 - f(\varepsilon)$ with the experimental curve. There is no agreement (see curve II in fig. 2). The steepest descent of our curve occurs at $\varepsilon = \frac{1}{2}$. In the experimental curve it turns out to occur at $\varepsilon = \frac{1}{3}$.

As an alternative method we consider the phase extension for the assembly, consisting of three particles. Let $x_i, y_i, z_i, \xi_i, \eta_i, \zeta_i$, be the cartesian coordinates and components of momentum of the i -th particle. The configurations of the three α -particles after the transmutation can be represented in an 18-dimensional space, and as is usually done in statistical mechanics we can give equal weights to equal elements in this space. What we want to know is which part of this space corresponds to the energy of one of the particles, of say, no 3, being less than or equal to a definite fraction of the total energy. We accept the law of conservation of momentum, and therefore,

$$\xi_3 = -(\xi_1 + \xi_2), \quad \eta_3 = -(\eta_1 + \eta_2), \quad \zeta_3 = -(\zeta_1 + \zeta_2).$$

As the masses are equal, the fraction of the total energy, possessed by the third particle, will be

$$\varepsilon = \frac{\xi_1^2 + 2\xi_1\xi_2 + \xi_2^2 + \text{cycl.}}{\xi_1^2 + \xi_2^2 + (\xi_1 + \xi_2)^2 + \text{cycl.}}$$

It is difficult to say, which part of the volume in the space of coordinates is occupied by the three particles. We shall take as our working hypothesis, that this will be the same, whatever the distribution of momenta may be. We have then only to consider extensions in the 9-dimensional space of the momenta.

In order to account for the restriction of the conservation of momentum, we change our coordinates from ξ_1, ξ_2, ξ_3 to

$$\xi_1 = \xi_1, \quad \xi_2 = \xi_2, \quad \lambda = (\xi_1 + \xi_2 + \xi_3).$$

The J a c o b i a n functional determinant equals unity

$$\frac{\partial(\xi_1, \xi_2, \lambda)}{\partial(\xi_1, \xi_2, \xi_3)} = 1$$

and therefore the elements of the space of momenta are correctly measured by $d\xi_1 d\xi_2 d\lambda$ in stead of $d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3$. In a similar way, putting $\mu = (\eta_1 + \eta_2 + \eta_3)$ and $\nu = (\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3)$ the elements of the space of momenta are measured by

$$d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 d\eta_1 d\eta_2 d\eta_3 d\lambda d\mu d\nu,$$

but according to the conservation of momentum $d\lambda = d\mu = d\nu = 0$, and thus our 9-dimensional space is reduced to a six-dimensional space with elements

$$d\xi_1 d\xi_2 d\eta_1 d\eta_2 d\zeta_1 d\zeta_2.$$

If, further, we transform our coordinates by

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi'_1 + \xi'_2), \quad \eta_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\eta'_1 + \eta'_2), \\ \xi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-\xi'_1 + \xi'_2), \quad \dots \text{ a. s. o.} \end{aligned}$$

the energy fraction of the third particle becomes

$$\varepsilon = \frac{2(\xi_2'^2 + \eta_2'^2 + \zeta_2'^2)}{(\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2) + 3(\xi_2'^2 + \eta_2'^2 + \zeta_2'^2)}.$$

The J a c o b i a n of this transformation again equals unity.

The formula gives a maximum value for ε when the denominator is

a minimum, that is, for vanishing $\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$. We see therefore, as before, that no particle can take more than $\frac{2}{3}$ of the available energy. The number ϵ defines a certain cone of the second degree in our six-dimensional space of momenta. We want to know the portion of this space within the cone, this being the probability $f(\epsilon)$ of the third particle acquiring a fraction of the total energy less than or equal to ϵ .

In order to evaluate this portion we introduce polar coordinates.

Put

$$\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2 = R^2 \sin^2 \chi, \quad 3(\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2) = R^2 \cos^2 \chi,$$

then

$$\epsilon = \frac{2}{3} \cos^2 \chi.$$

Again, putting

$$\xi_1' = R \sin \chi \cos \theta_1, \quad \eta_1' = R \sin \chi \sin \theta_1 \cos \varphi_1, \quad \zeta_1' = R \sin \chi \sin \theta_1 \sin \varphi_1,$$

$$\xi_2' = \frac{1}{\sqrt{3}} R \cos \chi \cos \theta_2, \quad \eta_2' = \frac{1}{\sqrt{3}} R \cos \chi \sin \theta_2 \cos \varphi_2, \quad \zeta_2' = \frac{1}{\sqrt{3}} R \cos \chi \sin \theta_2 \sin \varphi_2,$$

the J a c o b i a n gives

$$\frac{\partial (\xi_1', \eta_1', \zeta_1', \xi_2', \eta_2', \zeta_2')}{\partial (\chi, R, \theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2)} = \frac{1}{\sqrt{3^3}} \cos^2 \chi \sin^2 \chi R^5 \sin \theta_1 \sin \theta_2$$

so that an element of volume is measured by

$$d\tau = \frac{1}{\sqrt{3^3}} \cos^2 \chi \sin^2 \chi d\chi \cdot R^5 dR \cdot \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \cdot \sin \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2.$$

The variable χ is the only one which is connected to the number ϵ . For values of the fraction below a definite value ϵ the angle χ lies on both sides of $\frac{1}{2} \pi$ between

$$\arccos \sqrt{\frac{3}{2}} \epsilon \quad \text{and} \quad \arccos \left(-\sqrt{\frac{3}{2}} \epsilon \right)$$

The function $f(\epsilon)$ is therefore given by¹⁾

$$f(\epsilon) = \frac{\int_{\arccos(-\sqrt{\frac{3}{2}}\epsilon)}^{\arccos(\sqrt{\frac{3}{2}}\epsilon)} \cos^2 \chi \sin^2 \chi d\chi}{\int_0^\pi \cos^2 \chi \sin^2 \chi d\chi} = \frac{1}{\pi} \left\{ \pi - 2 \arccos \sqrt{\frac{3}{2}} \epsilon - 2 \sqrt{\frac{3}{2}} \epsilon \left(1 - \frac{3}{2} \epsilon \right) \left(1 - 3\epsilon \right) \right\}.$$

1)

$$\int_0^x \cos^2 \chi \sin^2 \chi d\chi = \frac{1}{8} (x - \frac{1}{2} \sin 2x \cos 2x).$$

We reproduce the curve $1 - f(\epsilon)$ for comparison with the experimental curve (see curve III in fig. 2). For $\epsilon = \frac{1}{3}$ the probability $f(\epsilon) = \frac{1}{2}$. This is the centre of the curve. On both sides of $\epsilon = \frac{1}{3}$, at equal distances, $1 - f(\epsilon)$ is at equal distance above or below $\frac{1}{2}$. This agrees with the experimental curve. Still there is a great discrepancy. Ac-

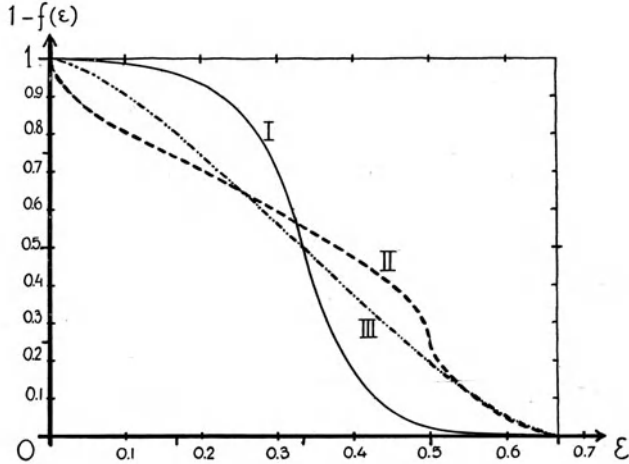


Fig. 2. Experimental curve (I) and theoretical curves (II and III) giving relative numbers of particles having an energy greater than a certain fraction of the total energy.

cording to the countings of Oliphant and Rutherford the particles having about half the energy of the fastest are much more frequent than theory expects them to be. Obviously some factor or other must be active which has not yet been taken into account.

Proof of the first formula for $f(\epsilon)$. Let first $0 < \epsilon < \frac{1}{2}$. Let G be the domain, bounded by the curve

$$\lambda \sin^2 y = \cos y \cos x\sqrt{3} + 1 \tag{1}$$

where

$$\lambda = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} > 1,$$

by the axis of X and by the axis of Y . Then the area A of G is

$$A = \frac{\pi^2}{2\sqrt{3}} f(\epsilon).$$

The minimum value of $\cos y$ in G is $1 - 1/\lambda$ and it is reached for $x=0$.

For an arbitrary point in the interior of G we now put

$$\xi = \frac{\cos y \cos x\sqrt{3} + 1}{\sin^2 y}, \quad \eta = \cos y. \tag{2}$$

Then the point (x, y) can equally be determined by the coordinates ξ, η . There is a one-to-one correspondence between the domain G in the xy -plane and a domain G_1 in the $\xi\eta$ -plane (see fig. 3), which is bounded by the straight lines represented by $\xi = \lambda' (> 1)$ (the image of the curve (1)), and by $\eta = 1$ (the image of $y = 0$), and by the

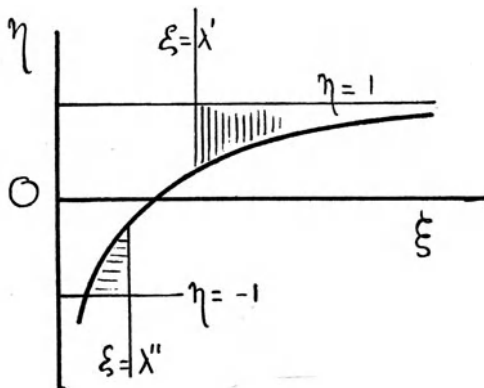


Fig. 3.

hyperbola $\xi(1 - \eta) = 1$ (the image of $x = 0$.) The Jacobian $\partial(\xi, \eta)/\partial(x, y)$ is given by

$$\frac{1}{3} \left| \frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)} \right| = \frac{\cos^2 y}{\sin^2 y} \sin^2 x \sqrt{3} = \xi^2 \eta^2 - (\xi - 1)^2.$$

Therefore

$$A = \frac{1}{\sqrt{3}} \int_{\lambda'}^{\infty} d\xi \int_{1-\frac{1}{\xi}}^1 \frac{d\eta}{\sqrt{\xi^2 \eta^2 - (\xi - 1)^2}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \int_{\lambda'}^{\infty} \frac{1}{\xi} \log \frac{\xi + \sqrt{2\xi - 1}}{\xi - 1} d\xi.$$

Putting

$$t = \sqrt{2\xi - 1}, \quad a = \sqrt{2\lambda' - 1} = \sqrt{\frac{2 - 3\varepsilon}{\varepsilon}},$$

we get

$$A = \frac{2}{\sqrt{3}} \int_a^{\infty} \frac{t dt}{1 + t^2} \log \frac{t + 1}{t - 1},$$

which is the first of the results stated above.

The case $\varepsilon > \frac{1}{2}$, ($\frac{1}{2} < \lambda < 1$), can be treated in a similar way.

Now the curve (1) is a closed curve. Starting from the top of the equilateral triangle, it has a minimum for $x = 0$, $\cos y = 1 - 1/\lambda$ and it returns to the top of the triangle. The axis of Y is an axis of symmetry. Now calling G' the right half of the domain, bounded by the curve (1) (as far as it is situated in the interior of the equilateral triangle), so that G' is bounded by the curve and the axis of Y , and A' the area of G' , we have

$$f(\varepsilon) = 1 - \frac{2\sqrt{3}}{\pi^2} A'.$$

By the formulae (2) the interior of the domain G' in the xy -plane is represented on a domain G'_1 of the $\xi\eta$ -plane, which is bounded by the straight lines $\eta = -1$ (the image of the top of the triangle) and $\xi = \lambda''$ (< 1) (the image of the curve (1)) and the hyperbola $\xi(1 - \eta) = 1$ (the image of the axis of Y). Therefore

$$A' = \frac{1}{\sqrt{3}} \int_{\frac{1}{2}}^{\lambda''} d\xi \int_{-1}^{\frac{1-\frac{1}{\xi}}{\lambda''}} \frac{d\eta}{\sqrt{\xi^2 \eta^2 - (\xi - 1)^2}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \int_{\frac{1}{2}}^{\lambda''} \frac{1}{\xi} \log \frac{1 - \xi}{\xi - \sqrt{2\xi - 1}} d\xi.$$

By the substitution

$$t = \sqrt{2\xi - 1}, \quad a = \sqrt{2\lambda'' - 1} = \sqrt{\frac{2 - 3\varepsilon}{\varepsilon}},$$

we get

$$A' = \frac{2}{\sqrt{3}} \int_0^a \frac{t dt}{1 + t^2} \log \frac{1 + t}{1 - t}.$$

Hence the second formula stated above follows.

The formula for $w(\varepsilon)$ now follows immediately by differentiation.

Again, using the expansion for $\log(t+1)/(t-1)$ as a power series of $1/t$, and noting, that

$$\begin{aligned} \int_a^\infty \frac{dt}{(1+t^2)t^{2k}} &= \int_0^{\frac{1}{a}} \frac{u^{2k} du}{1+u^2} \\ &= \int_0^{\frac{1}{a}} (u^{2k} - u^{2k+2} + u^{2k+4} - u^{2k+6} + \dots) du = \sum_{\nu=k}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu+k}}{2\nu+1} \frac{1}{a^{2\nu+1}}, \end{aligned}$$

we obtain, by inverting the order of summation, that

$$\begin{aligned} \int_a^\infty \frac{t dt}{1+t^2} \log \frac{t+1}{t-1} &= \\ &= 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \int_a^\infty \frac{dt}{(1+t^2)t^{2k}} = 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \sum_{\nu=k}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu+k}}{2\nu+1} \frac{1}{a^{2\nu+1}} = \\ &= 2 \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{2\nu+1} \frac{1}{a^{2\nu+1}} \sum_{k=0}^{\nu} \frac{(-1)_k}{2k+1}, \end{aligned}$$

which gives the expansion of $f(\varepsilon)$ for $\varepsilon < \frac{1}{2}$.

The expansion of $f(\varepsilon)$ for $\varepsilon > \frac{1}{2}$ can be obtained in the same way.

THE SPREADING OF PEPSIN AND OF TRYPSIN*

By EVERT GORTER

(From the Children's Clinic of the University Hospital, Leyden, and Teyler's
Physics Laboratory, Haarlem, Holland)

(Accepted for publication, May 28, 1934)

In this article the behavior of pepsin and trypsin in a monolayer under various conditions will be described. Both substances¹ show all the characteristic properties of other proteins. Pepsin is admirably suited for the study of the influence of positive ions, as its isoelectric point lies far to the acid side. On trypsin the influence of negative ions can easily be shown.

*Pepsin*²

The pepsin was obtained in the form of a 5 per cent solution in glycerol (1 cc. containing 50 mg. of pepsin). It was diluted tenfold before use with 0.01 N hydrochloric acid (pH 2). 5 mm.³ were blown out of a calibrated micropipette on the surface of the water in a Langmuir tray according to the method which we have used for several years.

Effect of pH.—The effect of pH on the amount of the spreading has been studied. For this purpose dilute hydrochloric acid solutions between pH 1 and 3, a 1/300 molar sodium acetate-acetic acid solution between pH 3.6 and 5.6 (or 1/350 molar veronal acetate buffer solutions according to Michaelis), and mixtures of HCl 1/300 N and Na₂CO₃ 1/300 N were used.

It was possible to show that, as a rule, the influence of pH is the same as that observed with other proteins. The maximum was again a

* These experiments were made possible by a grant from the Pieter Langerhuizen Fund.

¹ These substances were kindly placed at my disposal by Dr. John H. Northrop.

² As the pepsin solutions contained 50 mg. pepsin per cc. glycerol, it was easy to calculate from these data the protein content of the solution used in the present experiments. The solutions were always made by adding dilute hydrochloric acid to a certain amount of the glycerol solution determined by weight. The specific gravity of the glycerol was taken at 1.25.

spreading of ± 1 sq. m. per mg. On the acid side, however, there exists a small minimum only, whereas on the alkaline side of the isoelectric point a pronounced minimum is observed (Fig. 1).

It has been possible to demonstrate that the minimum (at pH 6.2) is strongly influenced by the addition of cations to the water in the tray. 1 milliequivalent of a bivalent cation has a distinct effect on the spreading: it tends to increase the size of the area at this point (Fig. 2). It was impossible to find any difference between Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , and Ba^{++} , all having the same effect in very small amounts ($\frac{1}{2}$ milli-

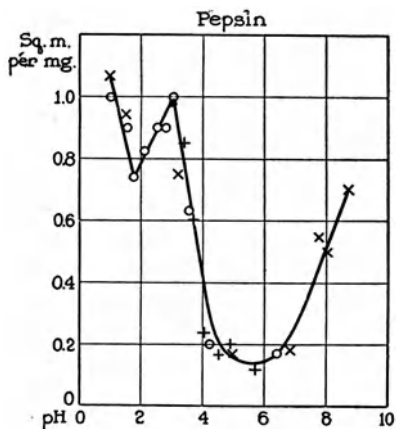


FIG. 1

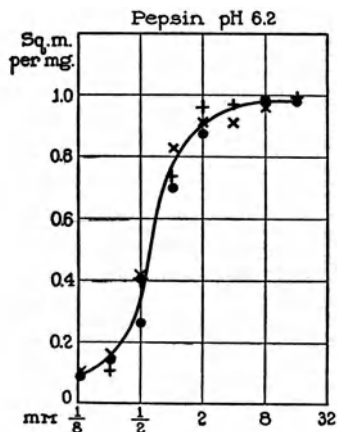


FIG. 2

FIG. 1. Influence of pH on the spreading of pepsin. The symbols \circ , \times , and $+$ indicate different samples of pepsin.

FIG. 2. Influence of bivalent cations on the spreading of pepsin. Ba is omitted; its curve is the same as the others given. \times , Ca; $+$, Sr; \circ , Mg.

molar). This is in agreement with what we found on studying ovalbumin.

Univalent cations have the same effect as have bivalent cations, but much larger amounts are necessary to produce an increase in the size of the area (Fig. 3). Li^+ , Na^+ , and K^+ behave differently according to their atomic number, the larger atom having the stronger effect (Fig. 4).

The strong influence of polyvalent positive ions on the spreading at the alkaline side of the isoelectric point of a protein, like pepsin, can also be observed when making use of organic bases like spermine or

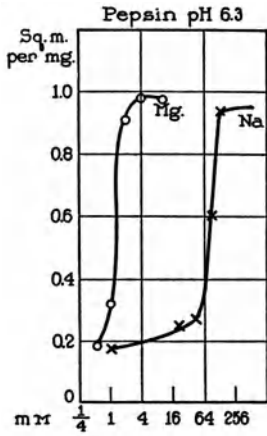


FIG. 3

FIG. 3. Influence of uni- and bivalent ions on the spreading of pepsin. \times , Na; \circ , Mg.

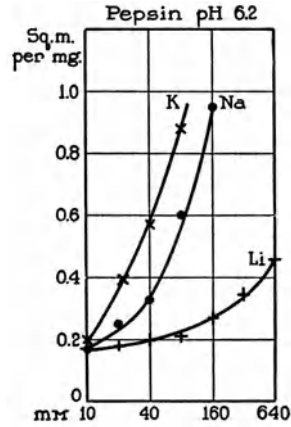


FIG. 4

FIG. 4. Influence of lyotropic series on the spreading of pepsin. \times , K; \bullet , Na; $+$, Li.

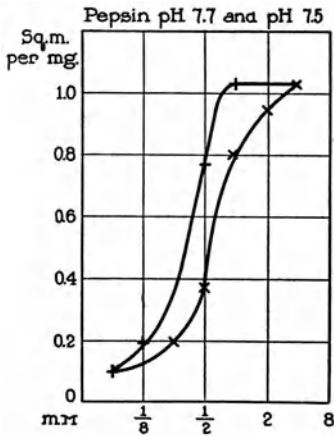


FIG. 5

FIG. 5. Influence of spermine and agmatine on the spreading of pepsin. $+$, spermine; \times , agmatine.

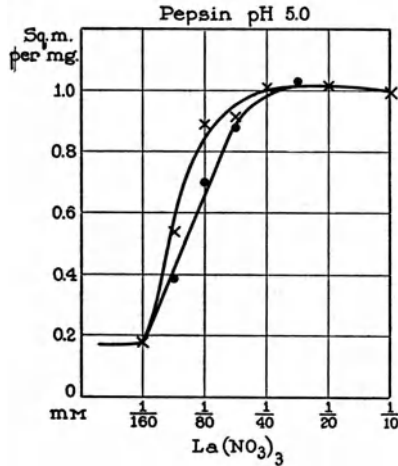


FIG. 6

FIG. 6. Influence of time on the spreading of pepsin after addition of lanthanum nitrate. \bullet , 6 minutes; \times , 12 minutes.

agmatine (Fig. 5). Exactly the same amount of these substances was sufficient to produce an increase in the spreading, when added to the water in the tray, at a pH of ± 7.5 as was the case with Ca. A trivalent positive ion has a strong effect on the spreading at pH 5.0. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ has a distinct influence in a $1/8$ millimolar solution. As in most of the experiments time has the same influence on the end result, chiefly when the spreading has an intermediate value (Fig. 6).

It is obvious that pepsin is a protein that shows this influence extremely well, because its isoelectric point lies far on the acid side (pH 2.7).

With substances like guanidin, methylguanidin, creatin, and creatinine, no effect on the spreading of pepsin was obtained at pH 6.2, when the same amounts were used as in the case of monovalent ions like potassium and sodium.

Trypsin

The trypsin was obtained in the form of a cake containing some ammonium sulfate and having a water content of ± 70 per cent. It was dissolved in 0.001 molar hydrochloric acid. Solutions containing respectively 26.3, 27, and 28 mg. cake per cc. were used.³

Quite a different type of curve was found, when plotting pH against size of spreading area (Fig. 7). A definite maximum of spreading at the isoelectric point could not be observed when using the original preparation containing ammonium sulfate.

With trypsin having a minimum at pH 3 it was easy to study the effect of anions. It was possible to demonstrate:

1. The valency effect in the series Cl^- , SO_4^{--} , and MTS^{---} * (Fig. 8).
2. The lyotropic series Cl^- , Br^- , I^- , and CNS^- (Fig. 9).

* MTS means methanetrisulfonic acid $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$.

³ The trypsin content of the cake was determined by means of the activity coefficient according to Northrop, modified somewhat by Dr. Meyer. It was found that the cake contained 24 per cent active trypsin. This was assumed as the total protein content. Direct nitrogen determinations were not possible as the cake contained ammonium sulfate. This determination of the activity had the great advantage that it showed that the preparation had not been transformed into inactive material.

Dr. Northrop also sent trypsin in a dry state. It contained 92 per cent trypsin according to a N determination made by my collaborator Dr. Meyer. This served for the last series of experiments.

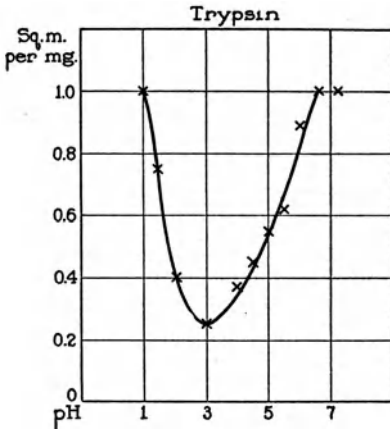


FIG. 7

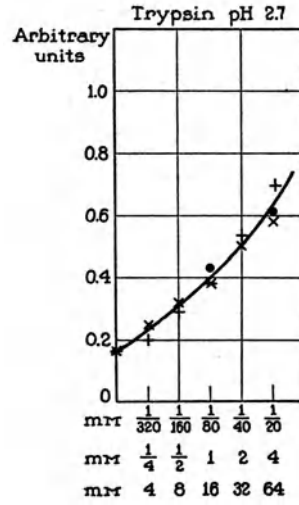


FIG. 8

FIG. 7. Influence of pH on the spreading of trypsin.

FIG. 8. Valency effect on trypsin. +, MTS; ×, SO₄; •, Cl.

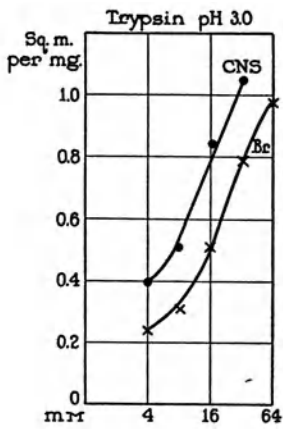


FIG. 9

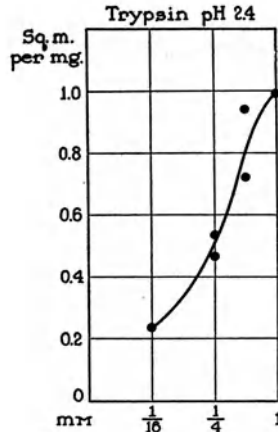


FIG. 10

FIG. 9. Lyotropic series. Influence on spreading of trypsin. Cl and I are not given. Their curves are lying at the right place. •, CNS; ×, Br.

FIG. 10. Influence of glutathione on the spreading of trypsin.

The same observations could be made on the acid side of the isoelectric point when studying trypsin and when using substances like glutathione. This substance had a pronounced effect on the spreading when it was added to the water in the tray to make a $\frac{1}{4}$ millimolar solution, whereas the maximum was obtained with a $\frac{1}{2}$ millimolar solution (Fig. 10).

On the other hand glutamic acid had no such influence and did not enhance the spreading, even when 528 mg. per liter was used; that is, a 4 millimolar solution.

LITERATURE

- Gorter, E., and Grendel, F., On bimolecular layers of lipoid on the chromocytes of the blood, *J. Exp. Med.*, 1925, **41**, 439.
- Gorter, E., On the spreading of fatty acids, fats and proteins, *K. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. Sect. Sc.*, 1926, **29**, 1262.
- Gorter, E., and Grendel, F., On the spreading of proteins, *Tr. Faraday Soc.*, 1926, **22**, 477.
- Gorter, E., and Grendel, F., The spreading of proteins, *K. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. Sect. Sc.*, 1929, **32**, 770.
- Gorter, E., van Ormondt, J., and Dom, F. J. P., The spreading of ovalbumin, *K. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. Sect. Sc.*, 1932, **35**, 838.
- Gorter, E., The lyotropic series and the spreading of proteins, *K. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. Sect. Sc.*, 1934, **37**, 20.

AN APPARATUS FOR PRESSURE MEASUREMENTS OF SPREADING SUBSTANCES*

BY EVERT GORTER AND WILHELM ADOLF SEEDER

(*From the Children's Clinic of the University Hospital, Leyden, Holland*)

(Accepted for publication, May 28, 1934)

Results of measurements of the spreading of proteins have been reported in the previous article. The measurements were made with an apparatus differing in various ways from existing apparatus (Langmuir, Marcelin, and Adam).

It was essential in the construction of this apparatus to obtain an instrument by which it would be possible to make quick and accurate measurements.¹ Also we tried to make handling of the instrument as easy as possible. The latter feature is important for the use of the instrument in the clinical laboratory in, for instance, the estimation of spreading substances from the living organism such as proteins, lipoids, fats, and fatty acids.

The method by which measurements are made is essentially identical with that by which Langmuir got his well known results.

A free movable barrier *C* floats on the surface of the liquid in a shallow rectangular tray. The barrier is connected by very thin platinum strips P_1P_2 (3μ thick) to the edge of the tray (Fig. 1). A difference in tension of the surfaces at *A* and at *B* will cause a movement of the barrier *C*. This movement is prevented by the fork of the torsion balance, and forces acting on the barrier can be transmitted to the balance and compensated by the torsion of a spring *D*. The amount of torsion is read on the scale *S*. Movements of the balance are detected by an optical system *O* and mirror *M* on the axis of the balance.

* These experiments were made possible by a grant from the Pieter Langerhuizen Fund.

¹ The apparatus is constructed by the mechanic G. A. de Vries at Leyden and can be supplied by C. V. Eiga, Instrument Co., Leyden, Holland.

For accurate measurements the barrier cannot be rigidly attached to the fork. Therefore the legs of the fork fit loosely in two slightly larger holes in the barrier *C*. In this way only horizontal forces acting on the barrier will be transmitted to the torsion balance.

A more detailed description of the instrument will now be given. The steel axis of the balance turns between two agates. These agates are normal watch agates with small circular holes in which the fine cylindrical points of the axis accurately fit. The stones are fitted in two cylindrical axes. One of the axes is fixed rigidly to the frame of the balance. The other one—by means of which the agate is accurately centered—is also mounted on the frame but in such a way that it can rotate around its axis. The index with nonius is fixed to

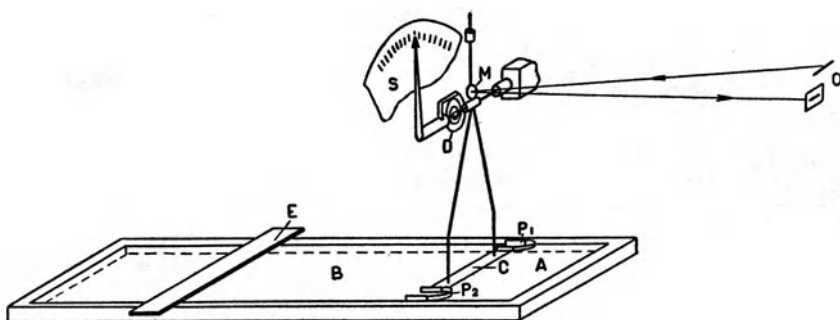


FIG. 1

this movable axis, to which the free end of the spring is also attached. The steel axis fits exactly in the center hole of the spiral spring,—an alarm-clock escapement spring. For sake of linearity of torsion forces two springs are mounted on the axis with the spiral-winding in opposite directions. The scale on which the torsion of the springs is read can rotate around its axis, to obtain an easy zero adjustment.

The next point to consider is the construction of the balance. Here it was tried to keep the balance system as light as possible without sacrificing rigidity. The vertical downward rods are tubes, obtained by drawing nickel-foil of 0.15 mm. around an axis of 2 mm. To prevent chemical action of the fluid in the tray with the nickel, and capillary rise of that fluid in the narrow tubes, short capillary glass tubes with one end closed are cemented over the ends. The barrier is a thin mica strip (thickness 0.2 mm., other dimensions 0.8 x 12 cm.).

At both ends are fixed two gilded brass holders for the platinum strips. They are bent from hard brass-foil, in such a way that a small spring is formed to clamp the platinum strip (Fig. 2).

The connection of the platinum strips with the sides of the tray is more complicated. For easy cleaning of the surface of the fluid in the tray it should be possible to lift the balance from the water; the platinum strips also have to be lifted. This is the reason why the strips are not fixed to the edges of the tray, but to a piece of gilded

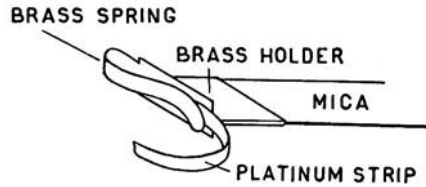


FIG. 2

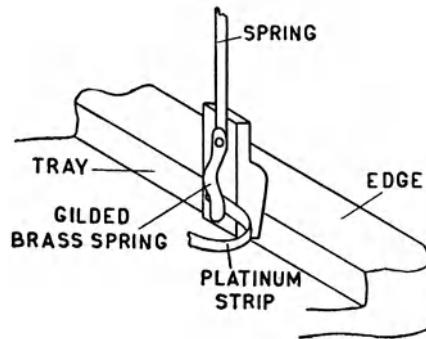


FIG. 3

brass. Here again a gilded brass spring is used to clamp the strip to the piece of brass. This piece of brass is attached by a steel spring to the frame of the balance in such a way that the pieces of brass are pressed against the edge of the tray (Fig. 3).

The frame of the balance can now slide up and down into two supports and can be lifted from the tray by a cog and pinion movement fitted to these supports. This will be clear from the photograph of the apparatus. The deviations of the balance are made visible by an optical system. On the axis of the balance a small mirror is fixed.

An optical system of the same construction as those in use for projection of galvanometer mirror movement is mounted to show movements of the axis of the balance. The sensitivity of this balance is 0.1 dyne/cm. per scale degree. Tenths of degrees can be read.

The next part to be described is the way in which the glass slide is moved over the tray. An arm in which the glass slides exactly fit can be moved by a long screw with a pitch of 1 cm. On a millimeter division fixed, parallel to the screw, on the support of the instrument the distance of the slide to the balance can be read (Fig. 4).

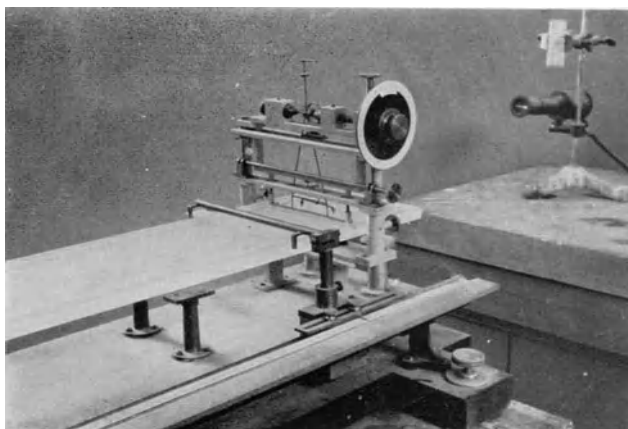


FIG. 4

The tray is made of glass. At first metal trays and trays of cemented glass were tried. The trays obtained in the following way, however, give satisfaction. A mirror glass plate (17 x 63 cm.) 10–12 mm. thick is hollowed out over a rectangular surface (14 x 60 cm.) by means of a sand-jet. The edges of this tray are slightly frosted. The use of glass has the advantage that it can easily be cleaned by a 1 per cent solution of hydrofluoric acid. All glass vessels used in our experiments are cleaned with this solution. The edges of the tray are paraffined by rubbing them with a piece of paraffin.

After the edges have been covered with a sheet of paraffin, they are rubbed vigorously with a clean towel so that the paraffin sticks firmly to the glass. Then the paraffin is shaved off with a razor blade, leaving a very thin layer. Once more this layer is rubbed with a clean towel. The edges obtained in this way will last for about a week.

Another method employed is the following. The tray is heated to about 80–100°C. By touching the edges with paraffin they are covered with a sheet of molten paraffin. This sheet is rubbed off with a clean towel. Again a very thin sheet of paraffin will remain on the edges, sufficient for spreading experiments.

The glass slides are treated in the same way. Balance and platinum strips are treated with a very diluted solution of paraffin in ether.

Salt solutions, etc., are obtained free from any spreading substances in the following way. The water used in the experiments is distilled in an all glass apparatus,—stops, corks, are all grease-free. For the experiments with proteins, it is important to have water completely free from carbon dioxide. To destroy the organic substances, some chalk and potassium permanganate are added to the water in the distilling flask. This flask is automatically filled. By the bend loss of warm water to the intake regulator is prevented for the difference in specific weight of hot water and the cold water that enters the apparatus prevents convection at this bend. Also the chalk and potassium permanganate will stay in the distilling flask. Salts are recrystallized in grease-free water—if possible they are heated to destroy organic material, and freed from contaminating substances, which lower surface tension.

LITERATURE

Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 1848.

Marcelin, A., *Ann. Phys.*, Paris, 1925, **10**, series 4, 471.

Adam, N. K., *Proc. Roy. Soc. London, Series A*, 1922, **101**, 452; 1926, **110**, 423.

[FROM THE BIOCHEMICAL JOURNAL, Vol. XXIX, No. 1, pp. 38-47, 1935]

[All Rights reserved]

V. THE SPREADING OF COMPLEX PROTEINS.

BY EVERT GORTER, HANS VAN ORMONDT
AND THOMAS MARINUS MEIJER.

*From the Laboratory of the Children's Hospital of the University of Leiden
and Teyler's Physics Laboratory of Haarlem.*

(Received October 4th, 1934.)

SPREADING of proteins can be obtained by bringing a small amount of concentrated aqueous solution of the protein on to the surface of a Langmuir-Adam tray. In our experiments 0.5 % protein solutions and a micro-pipette containing 0.005 ml. are used. The pipette is held horizontally, so that the point is close to the water surface, and the content is slowly blown out. If conditions are favourable for spreading, measurements can be made after a very short time (1-2 minutes).

In order to determine the area occupied by a protein under different pressures, a glass slide is moved towards the floating barrier until this barrier moves away, thus indicating a small rise of the surface pressure.

The floating barrier can now be brought back into equilibrium by torsion of a spring mounted on a balance. The amount of torsion is read on a scale, which is calibrated in dynes per cm. of the floating barrier. The area is measured for different pressures and by extrapolating from these numbers, the area for zero pressure can be found. This part of the technique is identical with that described by Adam [1930] in his studies of the spreading of different substances.

It has been possible to show [Gorter, 1926; Gorter and Grendel, 1926; 1928; 1929; Gorter and Seeder, 1932; Gorter *et al.*, 1932, 1934] that spreading of a protein in a very thin layer (6-7.5 Å. thick) occurs under different conditions. From the experiments of Hughes and Rideal [1932], who used a somewhat different technique, this same thickness can be calculated.

The measured spreading (extrapolated to zero pressure and calculated in sq.m./mg. of spreading substance) is plotted against the p_H of the solution in the tray on which the substance is spread.

The buffers used in the tray were, amongst others, $M/300$ solutions of acetate-acetic acid covering the range p_H 3.6-5.6.

Spreading ovalbumin at a range of these p_H values, a maximum is found at p_H 4.6 (the isoelectric point) and very low minima of spreading on both sides of the isoelectric point, provided the solutions contain very few and only univalent ions.

By increasing the amount of electrolytes in the tray, the minimum spreading on both sides of the isoelectric point can be made to increase.

Multivalent negative ions appear to have a great influence on the minimum on the acid side (p_H 3.0), multivalent positive ions on that on the alkaline side (p_H 6.0) of the isoelectric point. Large amounts of univalent ions (± 40 millimol per litre) small amounts of bivalent ions (± 1 millimol per litre) or very small amounts of trivalent ions ($\pm 1/40$ millimol per litre) all produce similar effects: if they are positive they change the minimum spreading on the alkaline

side into a maximum, if they are negative, they cause the disappearance of the minimum on the acid side.

Not only inorganic ions but also organic ions like glutathione on the acid side, or spermine on the alkaline side, produce the same effect, when added to the solution in the Langmuir tray. Moreover, a difference is seen between the members of a lyotropic series. Thus Li has a smaller influence than K, and more is needed of Cl to produce the same effect than of CNS [Gorter, 1934].

The explanation of these phenomena is that a protein like ovalbumin does not spread well in an ionised state, whereas the undissociated protein and its non-ionised salts do spread. Addition of ions to the water in the tray favours the spreading by discharging the protein ion.

These results have been obtained with different proteins: ovalbumin, pepsin and trypsin have been most completely studied.

It is the purpose of this paper to give the results of investigations of differences in spreading on different solutions in the tray between a simple protein and a complex protein artificially prepared therefrom.

In these complex proteins basic or acidic substances are combined with acid or basic groups of the protein.

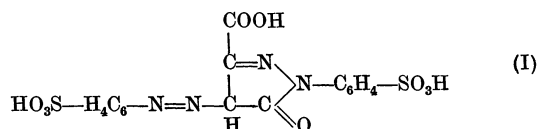
The spreading of complex proteins.

Many proteins are complex in so far as they contain a simple protein molecule to which a prosthetic group is attached, which is important for the behaviour of the molecule as a whole.

In order to elucidate the spreading of this group of proteins, we have prepared complex proteins by adding different substances to ovalbumin and to pepsin.

The first protein is very well suited for this study; it contains a great many free amino- and carboxyl groups and therefore the introduction of another molecule attached to these groups will be most likely to influence the mode of spreading at varying p_H .

Pepsin has a pronounced minimum on the alkaline side of the isoelectric point (p_H 2.85) and therefore is very appropriate for studying the influence of positive ions. Ovalbumin can be combined with tartrazin (I).



It is obvious that the latter, being a strong acid, must combine with the free NH_2 groups of the protein.

If we study the spreading of this complex protein, we see no change at the isoelectric point and on the alkaline side of this point, whereas the minimum on the acid side at p_H 2.7-3.0 disappears completely (Fig. 2).

Examination of the amount of tartrazin that must be added to an ovalbumin solution shows that 5.6 mM tartrazin is sufficient for an ovalbumin solution containing 5 mg./ml., this being 1/7 mM (mol. wt. 35,000). From these numbers we may calculate that ovalbumin contains 39 free NH_2 groups per molecule which combine with tartrazin to form a product showing maximum spreading at p_H 3.0.

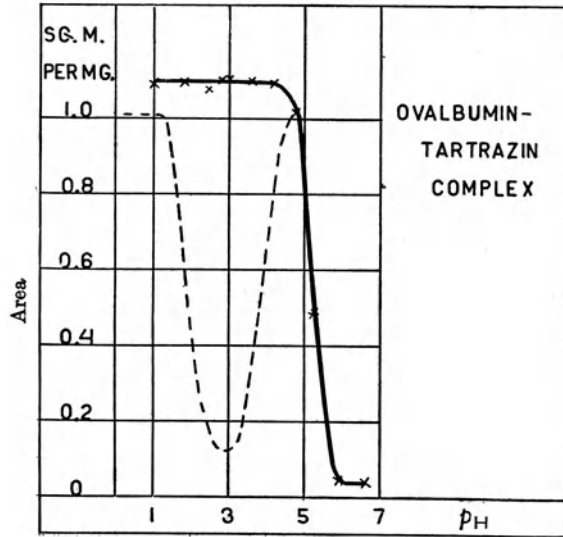


Fig. 1. The dotted curve shows the spreading of ovalbumin to which no tartrazin has been added. The continuous curve shows the area (in sq. m. per mg.) of the protein when spread on different solutions in the tray, the p_H of which is indicated on the abscissa. This ovalbumin-tartrazin complex contains 5 mg. ovalbumin per ml. and is 16 mM with respect to tartrazin, an excess of which is present.

Measurements shown in this and other figures are made after 1-2 minutes unless otherwise stated.

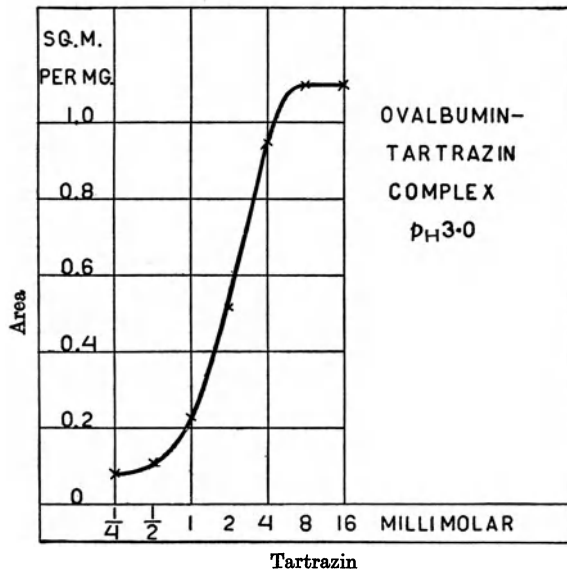


Fig. 2 Showing amount of tartrazin in millimols per litre that must be added to a 0.5% ovalbumin solution in order to obtain spreading. The areas are indicated on the ordinate in sq. m. per mg.

If a less than 5.6 *mM* solution of tartrazin is added to the same ovalbumin solution, some of the NH_2 groups only are bound and intermediate values for the spreading are obtained (Fig. 2).

The explanation must be that the protein now behaves as an acid and no longer as a zwitterion.

The reverse can be shown when a complex is prepared by adding to pepsin a substance like spermidine (II).



This combines with the free COOH groups and now the curve of the spreading at varying p_{H} has the form shown in Fig. 3.

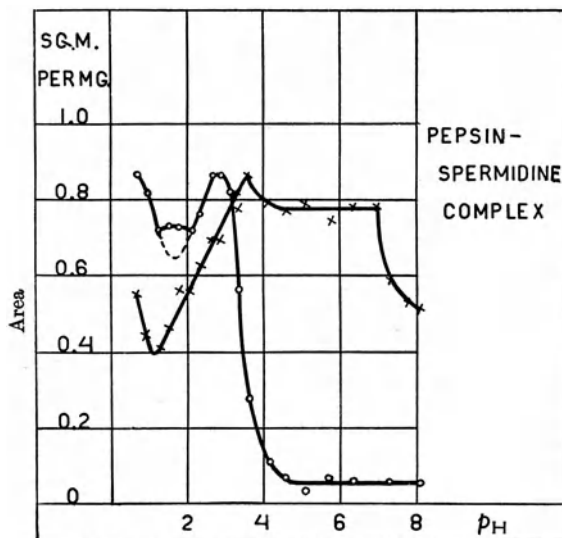


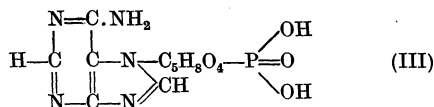
Fig. 3. The curve o—o—o gives the area for the spreading of pepsin (Northrop) on solutions of varying p_{H} . The dotted line between p_{H} 1.2 and 2.1 is the curve given by pepsin, to which no acetic acid is added as in this experiment (see experimental part).

The curve x—x—x gives the spreading of a pepsin-spermidine complex on solutions of varying p_{H} .

This is to be explained by the transformation of the protein into a multivalent amine.

Here however on the acid side of the isoelectric point a different spreading is also observed with spermidine-pepsin. This may be due to the fact that pepsin is already a complex protein (see below).

We have also studied the influence of nucleic acid on the spreading of ovalbumin,



and we were unable to discover any definite change of the spreading at varying p_{H} as is shown in Fig. 4.

This fact is readily explained by the amphoteric character of nucleic acid itself¹. At p_{H} 3.0 on the acid side of the isoelectric point combination of the

¹ We give the formula of $\frac{1}{4}$ part of nucleic acid (III) to show this.

phosphoric acid groups with the NH_2 groups of the protein is to be expected. But this does not influence the spreading, because the other end of the molecule has a free NH_2 group which simply replaces the original free NH_2 group of the protein. On the alkaline side at p_{H} 6.0, the same reasoning holds good. The free NH_2 group of the nucleic acid then enters into relation with the free COOH

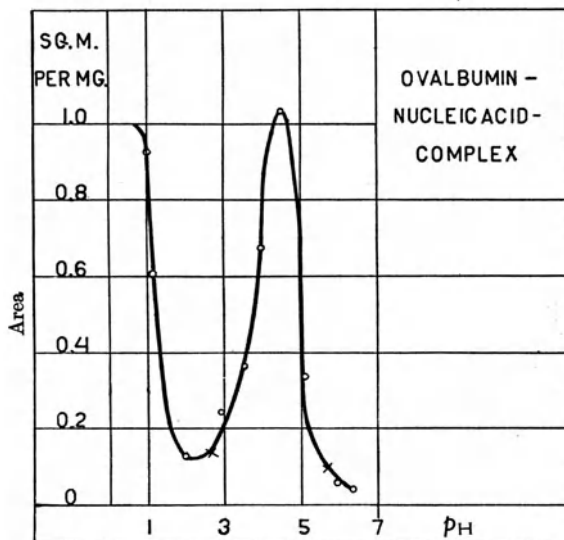
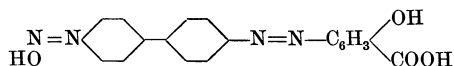


Fig. 4. Nucleic acid in 16 *mM* solution is added to ovalbumin. There are only minor differences from the ovalbumin-curve (cf. Fig. 1). Points o and x represent different preparations.

group of the protein, but now the acid character is not modified, the COOH groups being simply replaced by the free acid groups of the phosphoric acid. The same reasoning can explain the absence of different behaviour in spreading experiments with the azoprotein prepared by coupling ovalbumin with the compound



If now we compare the behaviour of this group of complex proteins with that of trypsin, pepsin and insulin, it is possible to state that in the latter proteins only few NH_2 or COOH groups are present.

Pepsin gives the same type of curve as shown by tartrazin-ovalbumin [Gorter and van Ormondt, 1935]; this is in agreement with the small number of free NH_2 groups (5 per molecule of 34,500) found by Northrop [1930] for this protein. Moreover, the curve of acetylpepsin¹ is somewhat modified, the minimum on the acid side of the isoelectric point being less distinct than that of ordinary pepsin (Fig. 5).

The behaviour might be explained by the assumption that pepsin is formed by the combination of a protein with a fairly strong multivalent acid neutralising most of the NH_2 groups of the protein molecule.

The reverse observation can be made with trypsin [Gorter and van Ormondt, 1935] which behaves like a spermidine-protein complex. It is reasonable to

¹ Kindly supplied by Dr J. H. Northrop.

suppose that trypsin is a complex protein consisting of a combination of a protein and a multivalent base.

Insulin [Gorter and van Ormondt, 1933] gives a curve that would indicate that some of the NH_2 groups are not available for reaction with H^+ ions on the acid side of the isoelectric point, because its minimum is not pronounced as in

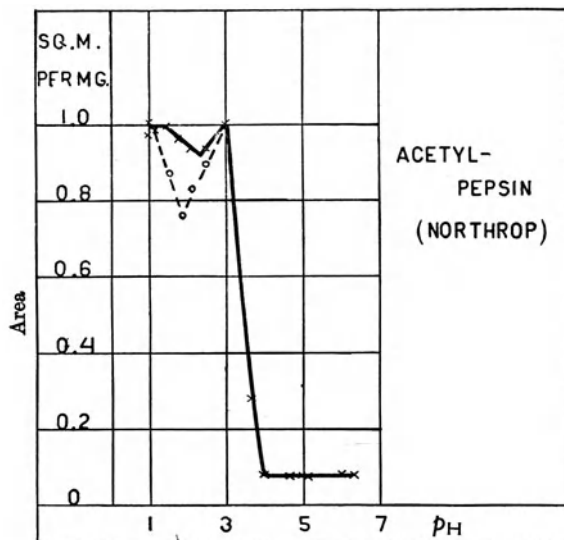


Fig. 5. The spreading of acetylpepsin. The dotted line gives the spreading of pure pepsin and the continuous line that of acetylpepsin solutions of varying p_{H} .

ovalbumin. It has the form of the curve obtained with a tartrazin-ovalbumin complex formed by admixture of less than $5.6mM$ tartrazin solution with a 0.5 % ovalbumin solution.

It is interesting to add to the above-mentioned fact a series of observations showing that not only does ovalbumin combined with tartrazin behave differently from ordinary ovalbumin, but that the same result can be obtained by spreading ordinary ovalbumin at a p_{H} 3.0 on a tray containing tartrazin.

Here the maximum spreading is obtained within a short time after the ovalbumin has been blown out on the surface of the water in the tray containing tartrazin in a $1/80mM$ solution at p_{H} 2.7 (Fig. 6), and the same observation holds good at p_{H} 5.6 when spermidine is added to the water in the tray on which ordinary pepsin is spread, and the spermidine content is mM at p_{H} 5.6 or 7.45 (Fig. 7).

Fig. 8 gives for comparison the amount of spermidine to be added to 0.5 % ovalbumin solution in order to obtain a product that shows maximum spreading at p_{H} 5.6.

This effect is no longer observable with the tartrazin-ovalbumin or spermidine-pepsin complex owing to the fact that the NH_2 groups or COOH groups can no longer react.

This influence of substances such as tartrazin on the acid side is exactly comparable with the influence of bivalent negative ions (*e.g.* $\text{SO}_4^{=}$ or glutathione) whereas spermidine (Figs. 9 and 10) has the same action as bivalent positive ions (*e.g.* Mg , Sr or agmatine). We can obtain maximum spreading of ovalbumin

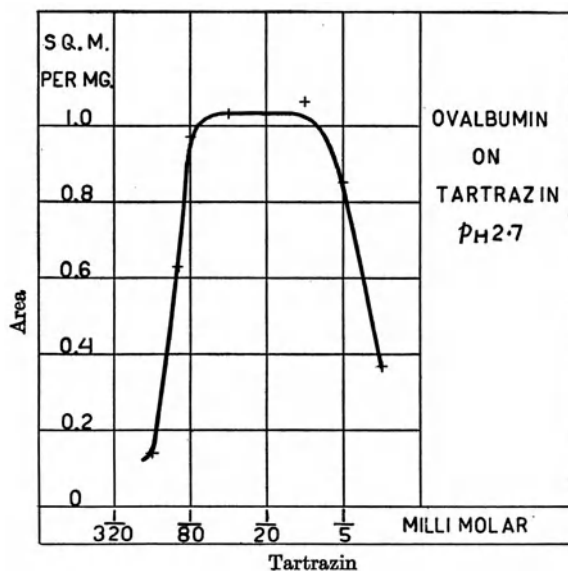


Fig. 6. Showing dependence of maximum spreading of ovalbumin on tartrazin at constant p_H upon the concentration of tartrazin.

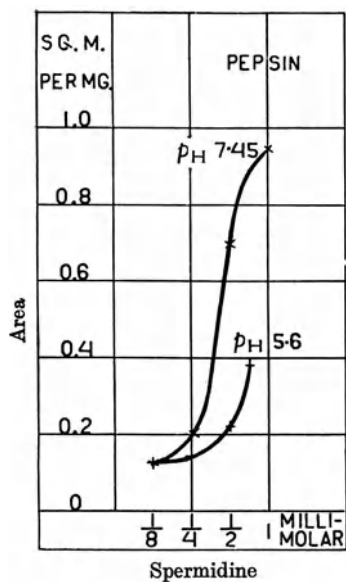


Fig. 7.

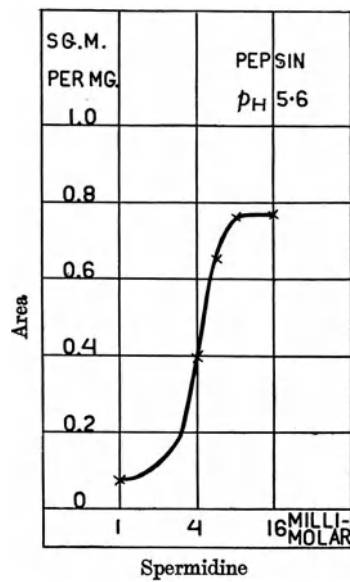


Fig. 8.

Fig. 7. Effect of concentration of spermidine in tray solution upon spreading of pepsin.

Fig. 8. Effect of concentration of spermidine in pepsin solution upon spreading of latter on acetate buffer solution, 0.033 M.

SPREADING OF PROTEINS

at p_H 3.0 by addition of the negative ions and at p_H 6.0 by adding the positive ions.

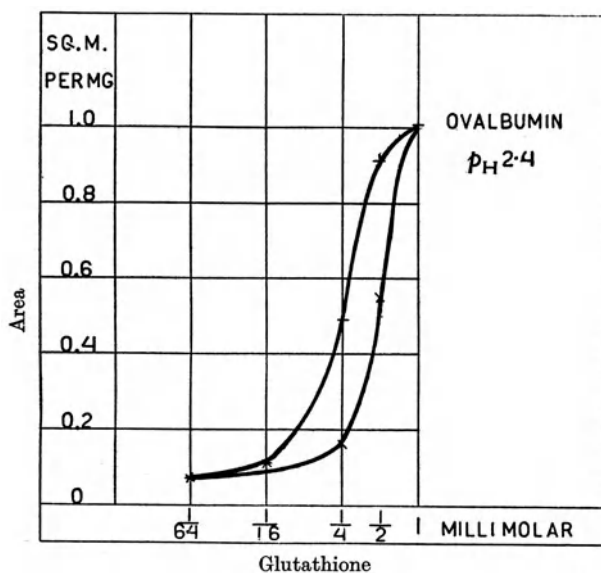


Fig. 9. Spreading of ovalbumin on solutions of glutathione of varying concentration. Left-hand curve after 6 minutes; right-hand curve after 12 minutes.

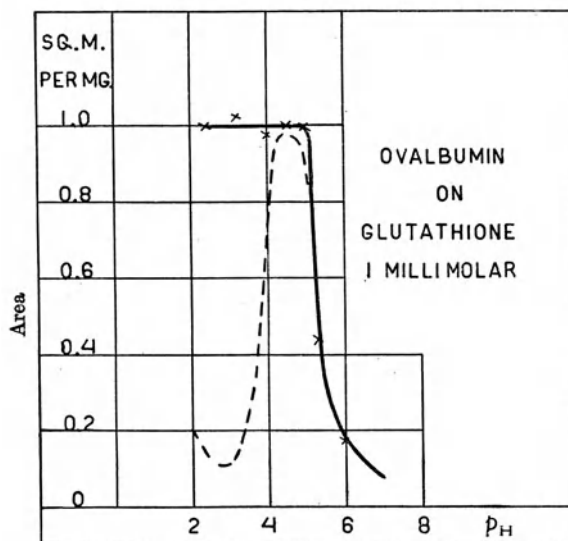


Fig. 10. Continuous curve shows spreading of ovalbumin on glutathione solutions of varying p_H dotted curve shows the spreading on water at similar p_H .

The above experiments may indicate that at the water surface compounds of the protein and these different substances are formed.

Preparation of ovalbumin.

The ovalbumin used in these experiments was prepared in the following way.

The white of 20 fresh eggs, usually about 600 ml., was beaten and mixed with an equal volume of saturated ammonium sulphate to precipitate ovoglobulin. After standing 24 hours in the ice-box, the ovoglobulin was removed by centrifuging and to the remaining solution was added, slowly with careful stirring, saturated ammonium sulphate until the liquid became distinctly turbid. The slight precipitate was dissolved by slowly adding just sufficient distilled water. To the clear solution was then added, very slowly with careful stirring, 10 % acetic acid until again a slight precipitate was formed. Then some more saturated ammonium sulphate was added to induce rapid crystallisation. After standing 1 or 2 days in the ice-box a large amount of ovalbumin had crystallised. It was centrifuged and dissolved in distilled water. The solution was again treated with ammonium sulphate and acetic acid in the manner described above, and in all six recrystallisations were usually carried out in about a fortnight.

The solution was then dialysed in the ice-box against distilled water, using a cellophane membrane, until no more sulphate could be detected in the outer liquid. The concentration of the pure solution was determined either by ter Meulen's micro-nitrogen method or Bang's gravimetric method.

Preparation of the azoprotein.

0.46 g. of benzidine was dissolved in 100 ml. of water containing 3 ml. of 1:1 hydrochloric acid and tetrazotised at 7-8° with an aqueous solution of 0.35 g. of sodium nitrite. The solution was poured into a chilled solution of 3 g. of sodium acetate in 500 ml. of water, and to this was added a solution of 0.36 g. of salicylic acid in 100 ml. of water. The mixture slowly became a chocolate-brown colour, especially after adding 20 ml. of $N K_2CO_3$. The intensely coloured solution now contained tetrazotised benzidine coupled on one side with salicylic acid, but with the other diazo-group free.

165 ml. of dialysed egg-albumin free from ammonium salts containing about 1 g. of protein were made alkaline with 15 ml. of $N K_2CO_3$. 130 ml. of the above diazo-solution were then run in followed by 8 ml. of $N K_2CO_3$.

The dye protein solution was next chilled overnight and acidified first with acetic acid and then with hydrochloric acid until acid to Congo red.

The crude salicylic acid-azo-benzidine-azo-egg-albumin was collected by centrifuging. The centrifugate was washed with acidified water and again centrifuged. This was repeated three times. The precipitate was dissolved in distilled water by adding a few drops of 2.5 N NaOH. The p_H of the solution was 11.6; by addition of HCl it was reduced to 8.4.

Preparation of the tartrazin-ovalbumin complex.

Since tartrazin is an acid dye, according to the rule that acid dyes colour best in acid medium [Hammersten *et al.*, 1928], the tartrazin solution and the ovalbumin solution were mixed at p_H 4.0. 4 ml. of egg-albumin solution, containing 60 mg. per ml., were diluted with citrate buffer (McIlvaine) to 44 ml., and to this solution 20 ml. of 1 % tartrazin in 50 % alcohol were added. A yellow precipitate separated and was centrifuged. The precipitate was washed three times with citrate buffer solution (p_H 3.0). The precipitate could be dissolved in a buffer solution of p_H 11.0 (made from 0.1 N NaOH and $M/10$ borax).

The percentage of tartrazin in the solution was determined colorimetrically and the amount of egg-albumin by the micro-Kjeldahl method. The nitrogen content of the solution was determined and from this the nitrogen value of the tartrazin was subtracted.

Ovalbumin with varying amounts of tartrazin, obtained by simply adding different amounts of tartrazin solution to an ovalbumin solution, were made up. The following were prepared: 10 ml. containing 6.2 mg. ovalbumin per ml. and 0.016, 0.008, 0.004, 0.002 and 0.001 M tartrazin respectively. The p_H was about 5.7.

Ovalbumin with varying amounts of nucleic acid.

In a similar way solutions containing ovalbumin and adenylic acid or rather sodium nucleate were prepared.

The following were prepared: a solution containing 6.2 mg. ovalbumin per ml., which was 0.016 *M* with respect to adenylic acid; the other solutions contained the same amounts of ovalbumin but were 0.008, 0.004, 0.002 and 0.001 *M* with respect to adenylic acid.

Pepsin with spermidine.

A solution of pepsin [Northrop, 1930] in glycerol containing 30 mg. of crystalline pepsin per ml. was diluted five times, and 1 ml. quantities of this solution were mixed with varying amounts of 0.032 *M* spermidine and the equivalent amounts of acetic acid. Each mixture was made up to 2 ml. The following were the final concentrations of spermidine: 0.001, 0.002, 0.004, 0.008 and 0.016 *M*.

These experiments have been made possible by a grant from the Pilter Langeshuizen Fund.

REFERENCES.

- Adam (1930). The physics and chemistry of surfaces. (London.)
Gorter (1926). *Kon. Akad. Wetensch. Proc.* **29**, 1262.
— (1934). *Kon. Akad. Wetensch. Proc.* **37**, 20.
— and Grendel (1926). *Trans. Faraday Soc.* **22**, 477.
— — (1928). *Biochem. Z.* **201**, 319.
— — (1929). *Kon. Akad. Wetensch. Proc.* **32**, 770.
— and van Ormondt (1933). *Kon. Akad. Wetensch. Proc.* **36**, 922.
— — (1935). *J. Gen. Physiol.* In press.
— — and Dom (1932). *Kon. Akad. Wetensch. Proc.* **35**, 838.
— and Seeder (1932). *Kolloid Z.* **61**, 246.
— Meijer and Philippi (1934). *Kon. Akad. Wetensch. Proc.* **37**, 355.
Hammersten, Hammersten and Teorell (1928). *Acta Med. Skand.* **68**, 219.
Hughes and Rideal (1932). *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **137**, 62.
Northrop (1930). *J. Gen. Physiol.* **13**, 739.

VI. THE SPREADING OF MYOSIN.

BY EVERT GORTER AND HANS VAN ORMONDT.

*From the Laboratory of the Children's Hospital of the University of Leiden
and Teyler's Physics Laboratory of Haarlem.*

(Received October 4th, 1934.)

WHEREAS most proteins so far studied show spreading at their isoelectric points or on strongly acid solutions (we have examined more or less thoroughly ovalbumin, zein, gliadin, insulin, pepsin, trypsin, ovoglobulin, ovomucoid, caseinogen, globin and haemoglobin) some proteins do not spread, when tested by our usual technique. Gelatin is a bad spreader and this is due to its too great solubility. Myosin and probably fibrinogen also do not spread because the particles of the sols have too little solubility.

Spreading of well-purified myosin is very difficult to obtain. At the isoelectric point (p_H 6.1) spreading is never observed, and even on a strongly acid solution p_H 1.0 sometimes no spreading can be detected.

In early experiments when the myosin was not sufficiently freed from myogen (or other contaminants) we obtained some spreading differing according to p_H . When the solutions were almost free from other proteins, we observed small films of protein floating on the surface, visible to the naked eye, and having a bluish tint. After more prolonged purification, this also was no longer observed.

Now it is possible to induce myosin solutions to spread by adding to the solution a trace of a proteolytic enzyme. Before degradation takes place into small particles which have no longer spreading properties (amino-acids never spread and neither do smaller peptides like the tetrapeptide of alanine and the tripeptide of leucine [Gorter *et al.*, 1934]) the myosin is transformed into a spreading substance; this process is highly dependent on the temperature of the solution and on the amount of the trypsin added, and it takes some time before the final effect of the action of the trypsin on the myosin is obtained, when the concentration of trypsin is rather low.

In Fig. 1 the results are given of measurements of the spreading of myosin solutions (6 mg./ml.) to which trypsin in one concentration 1/3250 was added. The temperature was kept constant (38°) and the results after various times were plotted.

It appears that before hydrolysis as indicated by the falling off of the curve occurs, the myosin is transformed into a group of spreading substances. Even during a certain length of time spreading remains maximum, although the enzymic process must be considered as being continuous.

Whereas the curve in Fig. 1 from 2 to 10 minutes appears linear, experiments with smaller amounts of trypsin indicate that this appearance is incorrect (Fig. 2).

Fig. 3 shows the influence of the concentration of trypsin on the spreading of myosin solutions of the same strength, time and temperature being constant (8 minutes and 38° temperature).

The next series of curves (Fig. 4) shows the results of measurements of spreading when different concentrations of trypsin are added to myosin (6 mg./ml.) after various periods of time at the same temperature. If the concentration is high (1/125), no maximum spreading is observed: the hydrolysis has proceeded too far before the first measurement can be made (2 minutes).

SPREADING OF MYOSIN

In the next series with a concentration of 1/350, hydrolysis begins just after 2 minutes, when the maximum has been reached. At 1/1000 the curve begins

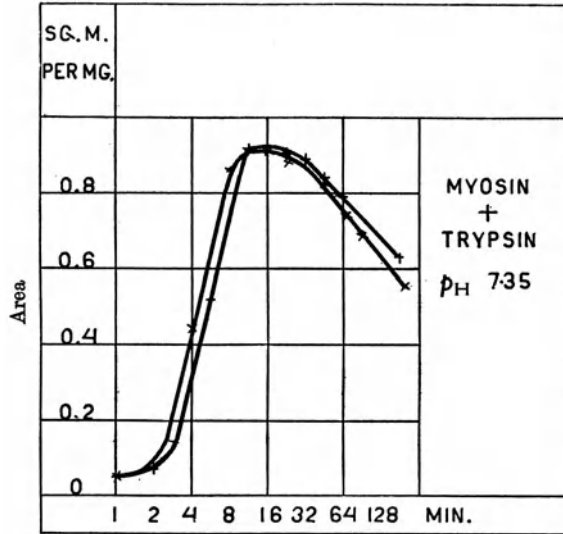


Fig. 1. Influence of time of action of trypsin (final concentration 1/3250) on spreading of myosin (6 mg./ml.). $T=38^{\circ}$. Tray solution 0.08 M phosphate.
 — x — x — x — Myosin four times reprecipitated.
 — + — + — + Myosin three times reprecipitated.

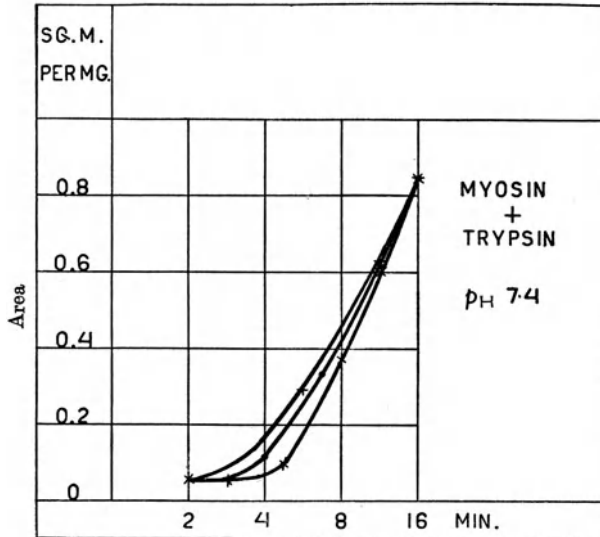


Fig. 2. Same as Fig. 1 save that trypsin concentration was 1/8000. $T=40^{\circ}$. Differences between the curve are due to experimental error.

to fall after 4 minutes and at 1/2200 both the beginning of the favourable influence on spreading and of the hydrolysis can be observed; the first process has already proceeded very far towards completion at the time of the first

measurement. The typical form of curve showing a gradual rise to a plateau followed by a fall appears at dilutions of 1/8000 and higher.

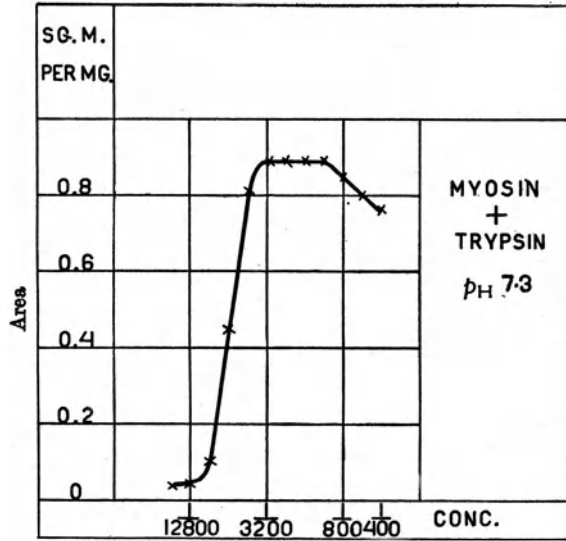


Fig. 3. Effect of varying concentration of trypsin on spreading of myosin. Time of action of trypsin 4 minutes. $T=38^{\circ}$.

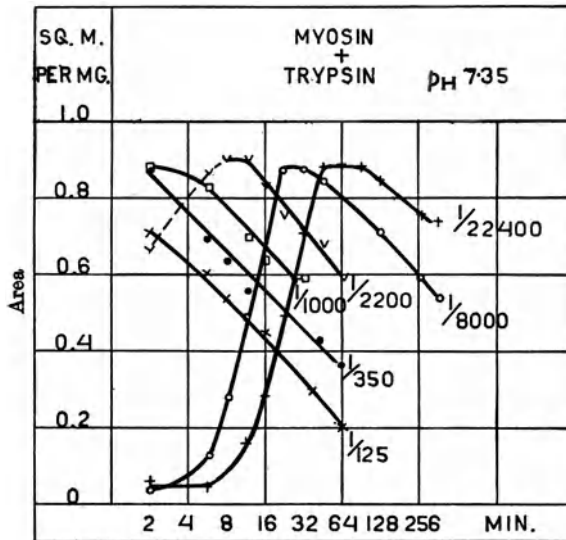


Fig. 4. Curves constructed similarly to those of Fig. 1 but with different concentrations of trypsin. Figures indicate relation between trypsin and myosin; e.g. 1/125 means 0.1 mg. trypsin and 12.5 mg. myosin in 2 ml. phosphate buffer.

In order to study the influence of temperature on the first part of the process, we have tried to get the same curve for different temperatures and different concentrations.

Fig. 5 shows that the same type of curve results when spreading is plotted

SPREADING OF MYOSIN

against time. From these observations a linear relationship between temperature and the logarithm of the trypsin concentration can be deduced (Fig. 6) from which a temperature coefficient of 3.6 for 10° can be calculated.

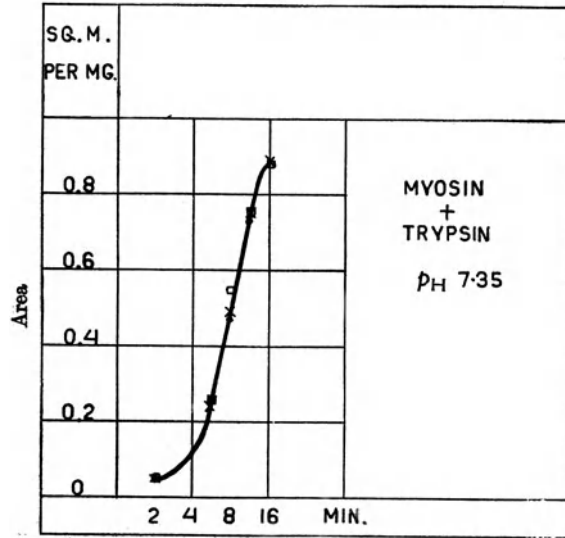


Fig. 5. Showing that the same area for the spreading of myosin after exposure for a given time to the action of trypsin can be obtained by varying both temperature and concentration of trypsin. If temperature is increased, the concentration must be lowered to get the same effect.

- | | | |
|------------------------|-----|-------------------------|
| +—+—+ $T=16^{\circ}$, | and | trypsin/myosin = 1/350. |
| x—x—x $T=24^{\circ}$. | ” | = 1/1000. |
| ●—●—● $T=40^{\circ}$. | ” | = 1/7900. |
| □—□—□ $T=48^{\circ}$. | ” | = 1/22,400. |

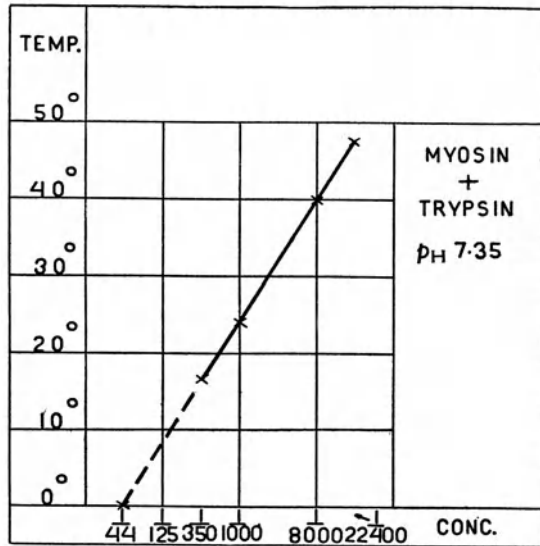


Fig. 6. Showing linear relationship between the logarithm of the concentration of trypsin and the temperature. Temperature coefficient = 3.6. The point at 0° is obtained by extrapolation.

The maximum spreading per mg. myosin under these conditions is 0.9 sq.m. It is somewhat less than the maximum spreading of most other proteins at the isoelectric point.

All the above-mentioned measurements were made on 0.08 *M* phosphate buffer solution, having p_H 7.3–7.4. It is possible to show that the product obtained by adding trypsin to myosin at the moment when it begins to show maximum spreading is not very much influenced by p_H at about this reaction. We have obtained the same figure when examining "spreading myosin" in the same phosphate solution at p_H 7.1, 7.4, 7.6 and 8.1. This result was obtained by arresting the reaction by cooling the mixture to 0°.

We have also found that a muscle extract, probably containing the proteolytic enzyme from muscle, can in much smaller dilutions produce the same effect on a myosin solution as does trypsin.

The foregoing results seem interesting in so far as they show that an enzyme can, by inducing a protein to increase its surface, prepare it for hydrolysis into smaller peptides and amino-acids.

They have perhaps a still greater importance in other respects, because they show that there exist proteins which do not spread under the conditions that permit a spreading of most other proteins (at p_H 1.0, at the isoelectric point or after addition of bivalent negative ions on the acid side or of positive ions on the alkaline side of the isoelectric point), but that partial hydrolysis into simpler compounds is necessary to produce this spreading.

It is worth while to emphasise that this behaviour is observed with a protein, which shows birefringence of flow under polarised light, which is a proof of the existence of long-shaped particles in a myosin solution.

Preparation of myosin.

The myosin used in these experiments was prepared in a way similar to that indicated by Edsall [1930].

A rabbit was narcotised by means of a 20 % solution of urethane, injected intraperitoneally. The animal was bled to death by opening the carotid artery. The muscles of the legs and back were taken, weighed and quickly put through a mincer. The minced muscle was brought into about three times its weight of a concentrated salt solution containing 1.2 *M* KCl, 0.05 *M* Na₂HPO₄ and 0.01 *M* KH₂PO₄. The mixture was kept at 0° and stirred vigorously for about 2 hours, during which time it became very viscous. It was strained through a linen cloth. The undissolved part was again mixed with salt solution (about a third of the quantity used the first time) and extracted at 0° during 2 hours. This was repeated until the solution no longer showed double refraction of flow and gave only a slight precipitate with salicylsulphonic acid. Usually three or four extractions sufficed.

The different solutions of muscle protein were combined and added slowly with careful stirring to twenty times their volume of ice-cold distilled water. The precipitate was centrifuged, re-dissolved in the smallest possible amount of the above-mentioned salt solution and the myosin reprecipitated by pouring into 20 vols. of ice-cold water. In this way the myosin was purified by three or four reprecipitations. The process of purification could be controlled by the spreading experiments: after some precipitations the product no longer spread, either immediately or after standing for an indefinite length of time.

The concentration of the solutions was estimated by means of micro-Kjeldahl determinations.

These experiments have been made possible by a grant from the Rockefeller Foundation.

REFERENCES.

- Gorter, Meijer and Philippi (1934). *Kon. Akad. Wetensch. Proc.* **37**, 355.
Edsall (1930). *J. Biol. Chem.* **89**, 289.

ZUR THERMODYNAMIK DES SUPRALEITENDEN ZUSTANDES

von C. J. GORTER und H. CASIMIR

Da eine elektronentheoretische Behandlung der Supraleitfähigkeit noch auf große Schwierigkeiten zu stoßen scheint, und eine wirklich befriedigende Lösung des Rätsels der Supraleitfähigkeit wohl noch aussteht, dürfte es einstweilen keineswegs nutzlos sein zu versuchen, die Probleme von der phänomenologischen Seite anzufassen, ohne sich genaue elektronentheoretische Vorstellungen zu machen. Man kann hoffen, auf diese Weise Einsicht zu erhalten in die Anforderungen, welche an eine Theorie zu stellen sind, bevor sie als befriedigend gelten kann: und vielleicht auch Hinweise auf die Richtung, in welcher die Lösung der Probleme zu suchen ist.

Die thermodynamische Behandlung des Verschwindens der Supraleitfähigkeit unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes war ein Beispiel eines derartigen phänomenologischen Vorgehens. Diese Behandlung hat gezeigt, daß man dieses Verschwinden auf die Bedingung zurückführen kann, daß die Induktion B innerhalb eines Supraleiters null sein soll¹⁾. Bei zu hohen äußeren Feldstärken nämlich erforderte diese Bedingung derartig starke Ströme an der Oberfläche des Metalls, daß deren Selbstinduktionsenergie größer wäre als die Differenz der freien Energien im supraleitenden und im normalen Zustand, so daß letzterer Zustand der thermodynamisch stabilere wird. Die Theorie braucht also jetzt nicht mehr von der Form der Schwellenwertkurve im $H : T$ -Diagramm Rechenschaft zu geben, sie soll aber nunmehr verständlich machen, warum $B = 0$ im supraleitenden Zustand ist, oder allenfalls warum dieser Zustand eine überaus große negative Suszeptibilität hat²⁾.

¹⁾ C. J. Gorter u. H. Casimir, *Physica*, 1, 305, 1934.

²⁾ Allerdings treten im Übergangsbereich bei manchen Versuchen noch nicht endgültig geklärte Erscheinungen auf, die auf Mischung der zwei Phasen beruhen, und bei denen auch die Bildung supraleitender Ringe eine Rolle spielen dürfte.

Langevin hat schon 1911¹⁾ behauptet, daß der supraleitende Zustand eine neue Phase des betreffenden Metalls sein soll. Nachher sind besonders von de Haas²⁾ Argumente für diese Auffassung angeführt worden. Die Bedingung $B = 0$ scheint ein neues und scharfes Kriterium für die Unterscheidung dieser Phase zu liefern. Die supraleitende Phase hat, wie die Leidener Untersuchungen³⁾ der letzten Jahre gezeigt haben, auch eine andere Wärmeleitfähigkeit und einen anderen Energieinhalt als die normale Phase. Eine vollständige Theorie der Supraleitfähigkeit hat heutzutage also nicht nur zu erklären, daß bei einer bestimmten Temperatur der elektrische Widerstand verschwindet, sondern die Existenz einer Phase, die in manchen Eigenschaften sich von der normalen unterscheidet, verständlich zu machen.

Diese Eigenschaften scheinen (abgesehen von dem Energieinhalt) besonders die Leitungselektronen anzugehen, so daß man geneigt wäre anzunehmen, daß die neue Phase eine reine Elektronenangelegenheit ist. Auch die Invarianz der Kristallstruktur⁴⁾, und besonders die der elastischen Eigenschaften⁵⁾ beim Übergang zum supraleitenden Zustand weisen darauf hin. Eine kurze thermodynamische Betrachtung gibt dieser Auffassung noch eine Stütze.

Bekanntlich⁶⁾ kann man, wenn man die Richtigkeit der Hypothese $B = 0$ zugibt, aus der Schwellenwertkurve im $H : T$ -Diagramm die Differenz der Energieinhalte der beiden Phasen als Funktion der Temperatur angeben. Für Tl haben Keesom und Kok die Richtigkeit dieser Methode durch Vergleich mit direkten kalorischen Messungen bestätigen können⁷⁾. In Abb. 1 ist die so berechnete Differenz der Entropien für Hg als Funktion von T aufgetragen⁸⁾. Es sieht danach aus, als ob das Nernst-

¹⁾ P. Langevin, Rapp. du 1er Conseil Solvay, 311, 1911.

²⁾ W. J. de Haas, Journ. de Phys., 9, 265, 1928.

³⁾ W. J. de Haas u. H. Bremmer, Comm. Leiden 214d; W. H. Keesom u. J. A. Kok, Comm. Leiden 221e, 230e, 232a.

⁴⁾ H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Comm. Leiden 174b.

⁵⁾ W. J. de Haas und M. Kinoshita, Comm. Leiden. 187b. Die schwache Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom Druck zeigt aber, daß die elastischen Eigenschaften nicht gänzlich invariant bleiben. G. J. Sizoo u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 180b.

⁶⁾ C. J. Gorter, Arch. Teyler, 7, 378, 1933; Ders. u. H. Casimir, a. a. O.

⁷⁾ W. H. Keesom u. J. A. Kok, Comm. Leiden 230e, 232a.

⁸⁾ G. J. Sizoo, W. J. de Haas u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 180c.

sche Gesetz erfüllt wäre und als ob die Differenz der Entropien bei sehr tiefen Temperaturen proportional zu T verschwände. Die einfachste Erklärung dafür würde sein ¹⁾, daß die Elektronenentropie der supraleitenden Phase bei den sehr tiefen Temperaturen schon gänzlich null wäre, während die der normalen Phase proportional zu T bliebe. Diese letzte müßte dann für Hg: $\Delta S = 3,5 \cdot 10^4 T$ Kal./Mol. Grad sein. Tatsächlich erwartet man auch

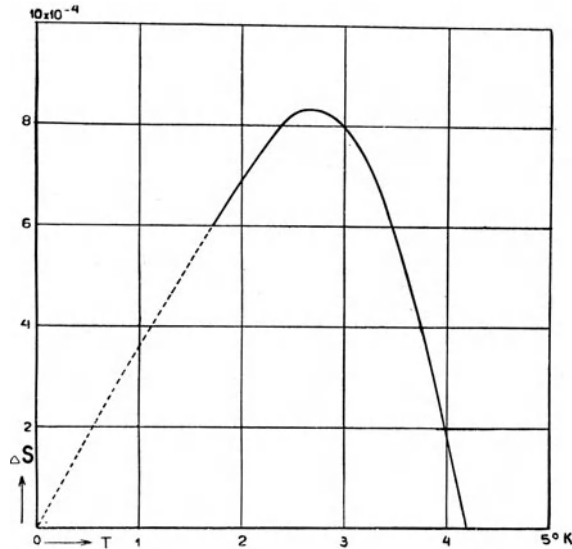


Abb. I. Entropiedifferenz von normaler und supraleitfähiger Phase

nach der modernen Elektronentheorie, daß die spezifische Wärme der Elektronen und also auch die dazugehörige Entropie proportional ist zu T . Man kann mittels der Sommerfeldschen Elektronentheorie die Größe dieser Entropie abschätzen, sie wird:

$$\Delta S = 3,2 \cdot 10^{-5} T \left(\frac{A^2 w}{d} \right)^{1/3}$$

wo w die Anzahl der freien Elektronen pro Atom, A das Atomgewicht und d die Dichte des Metalls angeben. Bei plausiblen

¹⁾ Einigermaßen ähnliche Überlegungen sind, unabhängig vor uns, von J. A. K o k, Nature, 134, 532, 1934, gemacht worden.

Annahmen über w findet man für alle betrachteten Metalle ¹⁾ etwa $\Delta S (=) 3 \cdot 10^{-4} T$ Kal./Mol. Grad. Dieser Wert ist in sehr befriedigender Übereinstimmung mit obigem experimentell ermittelten Wert. Auch für Sn und für Tl (wofür einige direkte kalorische Messungen vorliegen) kann man unter Annahme der Gültigkeit des N e r n s t s c h e n Gesetzes ΔS abschätzen; man findet dann auch Werte von der nämlichen Größenordnung.

Es liegen also viele Gründe vor, um von einer supraleitfähigen Phase der Elektronen zu reden, trotzdem hat man es aber nicht mit zwei unabhängigen Phasen zu tun, wie etwa bei Kristall und Dampf. Dies sieht man sofort daran, daß sowohl der Energieinhalt als auch die Wärmeleitfähigkeit keinen Sprung beim Übergang aufweisen (in Abwesenheit eines Magnetfeldes). Man kann sogar zeigen, daß die supraleitende Phase oberhalb des Sprungpunktes nicht nur thermodynamisch nicht stabil ist, sondern gar nicht existenzfähig sein kann. Bei $T = T_0$ ist nämlich

$$\Delta \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right) = 0 \text{ und } \Delta \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} \right) \neq 0$$

(Z ist das thermodynamische Potential). Im Sprungpunkt schneiden die beiden Flächen des thermodynamischen Potentials einander also nicht, sondern sie berühren sich; wäre also die supraleitende Phase oberhalb des Sprungpunktes existenzfähig, so wäre sie auch stabil ²⁾.

Es ergibt sich noch eine andere instruktive Formulierung der merkwürdigen Beziehung zwischen den beiden Phasen, wenn man bedenkt, daß in der unmittelbaren Nähe von T_0 die beiden Phasen nicht nur dieselbe Energie, sondern auch die gleiche Entropie haben. Dies scheint, besonders wenn man sich des Zusammenhanges zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit erinnert, nur möglich, wenn die beiden Phasen in der Nähe des Sprungpunktes beinahe identisch sind.

Es liegen zwei theoretisch besser bekannte Analogien zu diesem Verhalten vor. Die erste ergibt sich, wenn man mit K r o n i g ³⁾

¹⁾ Die unsichere Zahl w tritt nur in der Potenz $1/3$ auf.

²⁾ Vgl. auch E. A. G u g g e n h e i m, Proc. Amsterdam, 37, 294, 1934; W. H. K e e s o m u. J. A. K o k, Comm. Leiden 232a; E. J u s t i u. M. v o n L a u e, Berl. Ber., 17, 237, 1934.

³⁾ R. de L. K r o n i g, Zeitschr. f. Phys., 78, 744, 1932.

die supraleitende Phase wieder als Zweiphasensystem auffaßt. Die zweite ist die Analogie mit einer ferromagnetischen Substanz am Curiepunkt ¹⁾.

Die zweite Analogie hat vielleicht den tieferen Sinn, obwohl vorläufig schwierig einzusehen ist, welcher Vorgang analog der Aufhebung der Spinartung beim Ferromagnetikum sein könnte. Übrigens hat Bitter ²⁾ neulich gezeigt, wie auch das Gleichgewicht zwischen links- und rechtsorientierten Spins, wie es im Ferromagnetikum auftritt, als Phasengleichgewicht zu beschreiben wäre.

Im nachfolgenden ³⁾ werden wir versuchen, die Kronigische Auffassung, auf allerdings sehr spekulative Weise, zu erweitern und zu illustrieren. Wir denken uns also die supraleitende Phase als Zweiphasensystem. Bei sehr tiefen Temperaturen mögen alle Elektronen in der „Kristallphase“ sein, deren Energie wir vorläufig als unabhängig von der Temperatur ansetzen. Bei höheren Temperaturen befindet sich ein Bruchteil x der Elektronen in der „Gasphase“, die man sich dem Sommerfeldschen Elektronengas ähnlich denken könnte. Setzen wir jetzt die totale Energie und Entropie der beiden Teilsysteme möglichst einfach und in Übereinstimmung mit dem Nernstischen Gesetze an:

$$E_k = -\beta(1-x); \quad S_k = 0;$$

$$E_g = \frac{1}{2}\gamma T^2 x^\alpha; \quad S_g = \gamma T x^\alpha;$$

so finden wir aus der Bedingung, daß die totale freie Energie des Systems minimal sein soll, daß x proportional wird zu $T^{-2/(\alpha-1)}$.

¹⁾ Vgl. auch W. Gerlach, Metallwirtschaft, 10, 1006, 1930. Der Sprung in der spezifischen Wärme ist etwa 10^3 mal kleiner als einem Auftreten von Ferromagnetismus entsprechen würde.

²⁾ F. Bitter, Proc. Roy. Soc., 145, 629, 1934.

³⁾ Wir sind geneigt, der manchmal betonten Analogie mit festem NH_3 , SiH_4 und manchen Salzen, wo man sich eine allmähliche Lockerung der Rotationsfreiheit von Komplexen denkt, weniger Bedeutung zuzumessen. Das Temperaturgebiet, über welches diese Auflockerung sich erstreckt, ist verhältnismäßig klein und es scheint fraglich, ob ein wohldefinierter Sprung in der spezifischen Wärme sichergestellt ist. Übrigens können vom theoretischen Gesichtspunkte diese Übergänge noch kaum als befriedigend geklärt gelten. Vgl. K. Clusius u. A. Perlick, Zeitschr. f. physik. Chemie B, 23, 213, 1933; B, 24, 313, 1934; E. Justi u. M. von Laue, Phys. Zs., 35, 945, 1934 und A. Eucken, Phys. Zs., 35, 954, 1934.

Nimmt man $1 > \alpha > 0$, so bekommt man qualitativ den beobachteten Verlauf des Energieinhaltes. Oberhalb des „Sprungpunktes“ $T_0 = (2\beta/\alpha\gamma)^{1/2}$ ist $x = 1$. Nimmt man an, daß für $x < 1$ das Metall supraleitfähig ist, und also $B = 0$ ist, so kann man auch die magnetische Schwellenwertkurve angeben. Für Sn, In und Tl bekommt man nach Einsetzen des Sommerfeldschen Wertes für γ quantitativ gute Übereinstimmung mit $\alpha = 0,5$; die Schwellenwertkurve im $H : T$ -Diagramm wird dann eine Parabel [$H = A(T_0^2 - T^2)$] in Übereinstimmung mit der Angabe von Tuyn und Kamerlingh Onnes¹⁾ 2). Für Hg und Pb bekommt man bessere Übereinstimmung mit $\alpha = 0,65$. Wenn man den approximativen Charakter der Ansätze in Betracht zieht, ist dieser Unterschied nicht beunruhigend.

Inwiewei ein derartiges Bild der Wirklichkeit einigermaßen entspricht, wie eventuell die Struktur des Elektronenkristalls wäre, und warum die Mischung derartiger Kristalle mit dem Elektronengas die uns bekannten Eigenschaften der supraleitenden Phase hat, bleiben offene Fragen. Die von Kronig und Frenkel herrührenden Vorschläge scheinen noch kaum zutreffend zu sein. Vielleicht wäre die Lösung auch in ganz anderer Richtung zu suchen. Daß es die Elektronenentropie ist, die im Supraleiter schneller verschwindet als im normalem Metall unterhalb des Sprungpunktes, scheint aber jedenfalls nach obigen Ausführungen sehr plausibel.

Herrn Prof. Dr. A. D. Fokker möchten wir für freundliche Diskussionen danken.

¹⁾ W. Tuyn u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 174a.

²⁾ Die sich für den Fall $\alpha = 0,5$ ergebende Relation zwischen den Konstanten der Parabel und dem Sommerfeldschen γ -Wert ist identisch mit einer vor kurzer Zeit von J. A. Kok (Nature; 134, 532, 1934) aufgestellten Beziehung.

RADIOACTIVITEIT EN ATOOMKERNEN

Zaterdagmiddagvoordrachten in Teyler's Stichting op 3, 10 en
17 November 1934.

door A. D. FOKKER

Voor de taak staande, om tot een wijdere kring van belangstellenden over een natuurkundig onderwerp te spreken, zou het tegennatuurlijk zijn, te zwijgen over datgene, wat in de laatste tijd, en in het bijzonder het afgelopen jaar, in zo stijgende mate onze aandacht spant en vasthoudt. Met enkele sprongen is de natuurkunde zooveel verder gekomen, wij hebben iets te zien gekregen dat wederom zoveel dieper reikt dan wij meenden te kunnen peilen, dat wij daarbij moeten stilstaan en dat onze verbazing en fantasie telkens terugkeren naar die ontdekkingen, die ook den geblaseerdste moeten doen opkijken en tot nieuwsgierigheid prikkelen.

Wij komen hier in een gebied der werkelijkheid, waar de afstand tussen de gewaarwording en de verbeelding, tussen de waarneming en de fantasie, zeer groot is. Reeds wanneer wij over atomen spreken, over die verenkelde eenheden in de natuurkundige wereld, is die afstand zeer aanmerkelijk. Wij merken het wanneer twijfelaars en betweters ons vragen, of atomen wel bestaan, dan wel of wij maar bij wijze van hypothese over atomen kunnen spreken. Langzaam verbreidt zich het zekere geloof, dat de atomen met evenveel recht mogen heten te bestaan, als de maan en de planeten, of als een tafel. De fantasie, waarin hun bestaan geschouwd wordt, is geen ijle droom, zij ontleent haar stof aan door hard werken verworven ervaring en zij leidt terug naar de beproeving der denkbeelden door hernieuwde waarneming. De afstand echter tussen verbeelding en tastbaar voorwerp is groter, de keten van oordelen en gevolgtrekkingen tussen atoombegrip en experiment is langer en zwaarder gespannen dan in het dagelijks leven de afstand tussen de tafel in ons bewustzijn en het gebruik, dat wij ervan maken.

Nog groter is de spanning tussen wat wij van het diepste binnenste der atomen, van de atoomkernen, weten te zeggen en hetgeen in de laboratoria wordt waargenomen.

I. Radioactieve elementen en hun stralingen.

De naam van het gebied, waarin wij ons gaan begeven, de *radioactiviteit*, wijst reeds op de grote rol, die stralingen, radiaties, hier spelen. „Straling” heeft voor ons emotioneel bewustzijn een bijzondere betekenis. De straling mag wel het symbool heten van de geest, alles omspannend, door het zichtbaar te maken. De woorden, waarmede wij geestelijke werkzaamheid aanduiden, zijn eraan ontleend: „inzicht”, „toelichten”, en etymologisch ook „wijsheid”. Straling is de aanwezigheid van het afwezige, het middel om onnaspeurlijk op een afstand te werken, een ontastbare werkzaamheid, een niet identificeerbare, een onstoffelijke werkelijkheid, waarin het geheime binnenste naar buiten treedt en openbaar wordt. Hoe vaak is men niet geneigd, en hoe velen staan niet klaar om bij een niet-begrepen verschijnsel aanstonds te denken aan een nog onbekende, nieuwe stralingssoort?

Inderdaad zijn het stralingen geweest, die veertig jaren geleden het nieuwe hoofdstuk der natuurkunde geopend hebben. Röntgen had de X-stralen ontdekt, en in de geheele wereld gaf men zich

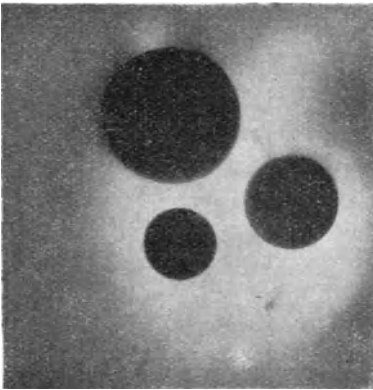


Fig. 1. Schaduw van zilvermunten op gevoelige plaat onder zwart papier bij inwerking van uraniumerts.

moeite, dergelijke doordringende stralen te vinden. Henri Becquerel ontdekte in 1896, dat een *uranium*preparaat stralen uitzond, die door zwart papier heen op een fotografische plaat konden inwerken. Ook de uraniumhoudende ertsen hebben dat vermogen. Een aantal ertsstukken hebben wij hier op tafel, en een daarvan hebben wij 24 uur op een gevoelige plaat gelegd, met zwart papier ertussen, en enkele zilverstukken tussen papier en erts. U ziet in de ontwikkelde plaat het resultaat (fig. 1).

Aan verscheidene kanten werd gezocht, of ook andere stoffen zulke stralen uitzonden. Schmidt en Mme Curie bemerkten; dat *thorium* dat deed. Uit de pikblende, een uraniumerts uit Bohe-

men, scheidde *Pierre Curie* en zijn vrouw eerst een nieuw element af, dat zij *polonium* noemden, naar hun vaderland, en later een element, dat bij uitstek actief was en dat zij *radium* noemden. *Debièrne* vond een element, dat hij om zijn actieve werking *actinium* noemde.

De opsomming van nieuw ontdekte stoffen zullen wij hier afbreken om over te gaan tot de vraag wat men van de *witgezonden stralen* nog te weten kwam, behalve dan dat zij doordringend waren en op de fotografische plaat inwerkten.

Zij werken ook in op de lucht. Zij *ioniseren* deze, zij maken ze elektrisch geleidend. Een instrument om dit te onderzoeken is een elektroscop; bijvoorbeeld een goudblad-elektroscop. De lading lekt altijd een beetje weg. Volmaakte isolatie is niet te verwezenlijken. Wanneer de lucht in de omgeving geïoniseerd wordt, dan wordt de elektroscop echter zeer spoedig ontladen.

Wij maken van de elektroscop een ionisatiedoos. Wij onderzoeken of de lucht binnen het doosje geïoniseerd wordt.

Ter demonstratie hebben wij hier een ionisatiedoos. Door de dooswand steekt, geïsoleerd, een steel die een plaat draagt. Het gaat erom, te zien of er lading van den wand naar de plaat stroomt. Daartoe is de plaatsteel verbonden met het rooster van een triodelamp, waar een anodestroom doorheen gaat, zoolang gloeidraad en rooster beide op de potentiaal der aarde staan, en de anode positief geladen is. Indien er nu negatieve lading op het rooster komt, zal de anodestroom, dien wij met een galvanometer meten, afnemen. De wand der ionisatiedoos geven wij een negatieve lading. Laten wij stralen binnen de doos, van uraniumoxyde afkomstig, dan zien wij de anodestroom afnemen, omdat er inderdaad door de geïoniseerde lucht negatieve lading van de dooswand via de plaat naar het rooster komt (demonstratie).

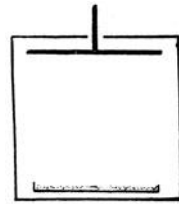


Fig. 2 Ionisatiedoos met bakje met uraniumoxyde.

Rutherford onderzocht deze stralen op hun *doordringingsvermogen*. Wij kunnen makkelijk het uraniumoxyde met een dun papierblaadje bedekken. Hoe nu? *Becquerel* ontdekte de straling dank zij haar doordringingsvermogen, en wij vinden

thans dat één, of enkele papierblaadjes voldoende zijn om de stralen tegen te houden? Inderdaad, dit is een nieuwe ontdekking. De uitgezonden stralen zijn niet indifferent eenerlei. Rutherford leerde te onderscheiden in α -stralen, dat zijn de slecht doordringende, en β -stralen, de overige.

De α -stralen dringen meestal niet verder door dan enkele cm lucht, 8 cm is al heel veel.

Met een stuk uraanhoudend erst doen wij dezelfde proef. Dicht bij de ionisatiedoos gehouden geeft het een duidelijke geleiding door de lucht. Verderaf, of ook van de doos gescheiden door een geelkoperen wand, geeft het nog een merkbaar effect. Duidelijker nog zien wij de effecten bij een preparaat van 10 mg radium. Dit zijn de doordringende, en zeer doordringende stralen.

Wat zijn de α -stralen? Rutherford heeft ze, door een zeer dunne glaswand heen, opgevangen in een leeg, nauw buisje, en aangetoond, dat, na lang genoeg wachten, het buisje heliumgas bevatte. Door het licht van een elektrische vonk-door-het-buisje spectroscopisch te ontleden, kon hij dat vaststellen. De α -stralen zijn tweevoudig *positief geladen heliumatomen*. Zij worden uitgeslingerd met snelheden die 4 tot $6\frac{1}{2}$, in zeldzame gevallen $7\frac{1}{2}\%$ bedragen van de lichtsnelheid, dat is twaalf tot twintig duizend, soms $22\frac{1}{2}$ duizend km/sec. Een snelheid van 8 km per sec is voor een deeltje voldoende om, horizontaal vliegende, niet meer omlaag te komen, een verticale snelheid van 12 km/sec is voldoende om, zonder hoop op wederzien, de aarde te verlaten, indien de lucht geen weerstand bood. De α -deeltjes vliegen bijna tweeduizend maal zoo hard.

Indien men α -stralen laat vallen op een fluorescerend of phosphorescerend scherm, papier of doek bedekt met zinksulfide bijv., dan gaat dit scherm lichtgeven. Het oog moet goed uitgerust zijn om dit te zien, en wanneer men dan het scherm met een vergroting van 10 à 30 maal bekijkt, ziet men een opeenvolging van afzonderlijke vonkjes. Men moet een kwartier in het donker gezeten hebben, om dit goed te zien. Onafwijsbaar dringt zich de conclusie op, dat er een stroom is van afzonderlijke projectielen, en dat elke treffer op een zinksulfide-kristalletje een lichtflikkering geeft. Deze *scintillaties* leveren een hulpmiddel bij het onderzoek. Men ziet de afzonderlijke atomen inslaan. Men kan ze stuk voor stuk tellen.

Voor het tellen is echter een andere methode uitgevonden door Geiger en Rutherford, en de z.g. *Geigerteller* is in den laatsten tijd zeer geperfectioneerd.

Geiger's uitvinding is een ionisatievat met een centrale, spitse electrode, waarvoor ook een draad kan dienen. Men zet een hooge spanning aan. In deze omstandigheden zal een kleine ionisatie aanleiding geven tot een stroomstoot, die met een electrometer gemeten, en geregistreerd kan worden.

De heer Wiersma uit Amsterdam heeft hier zoo'n teller

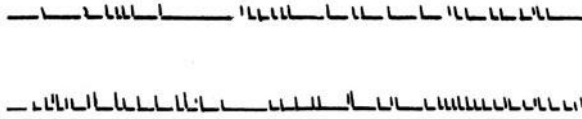


Fig. 3. Voorbeelden van registratie van stroomstoten, door afzoderlijke α deeltjes teweeggebracht. (Rutherford)

van Prof. Clay opgesteld, die zeer gevoelig is. Telkens wanneer er een ioniserend deeltje door den teller gaat, slaat er een lichtje aan. Voortdurend is er straling werkzaam, en de nadering met een radiumpreparaat, of met een radiumhoudend erts, geeft een toeneming van het aantal tikken, soms zoveel en dicht opeenvolgend, dat er geen ontladingsstoten meer zijn, maar een duurzame ontlading.

Een ander hulpmiddel tot onderzoek hebben wij aan C. T. R. Wilson, te danken. Indien men vochtige lucht expandeert, zal zij afkoelen, de waterdamp wordt daarvoor oververzadigd, en ze zal condenseren, indien geschikte condensatiepunten voorhanden zijn. Zulke condensatiekernen heeft men in ionen. Een α -deeltje, dat op zijn weg de moleculen stukslaat, laat een spoor achter, bezaaid met molecuulscherven, dat zijn ionen. De baan van zoo'n α -deeltje levert dus overvloed van condensatiekernen, en indien er oververzadigde waterdamp is, krijgt men een *spoor van waterdruppeltjes*.



Fig. 4. Voorkomen van een opname der sporen van α -stralen; thorium-preparaat (Meitner)

die in een sterke belichting makkelijk te zien zijn (demonstratie).

Ik vertoon U hier enkele plaatjes van foto's, die op deze manier verkregen zijn. Men ziet hoe de α -stralen alle, groepsgewijze, bijna even ver gaan. Er zijn aan het eind van de baan wel eens knikken. Aan het eind van de baan zijn de lijnen wat dikker. De α -deeltjes lopen daar langzamer, want zij hebben van hun energie verteerd om op hun weg te kunnen ioniseren. Lopen zij langzamer, dan hebben zij meer tijd om in te werken op de moleculen, die zij passeren, en zij ioniseren meer moleculen. Meer condensatiekernen en dikker druppeltjesstrepen zijn daarvan het gevolg.

Door deze foto's krijgen wij een impressionistische bevestiging van de conclusie, dat de α -stralen materie zijn, snel vliegende materie, met aanwijsbare baan en individualiteit, atomisch, aftelbaar.

De doordringende stralen zijn ook nog niet van één soort. Er zijn doordringende stralen, die men om kan buigen door een magneet in de buurt te brengen, op de wijze van de kathodestrallen. Zij zijn van dezelfde aard. Het zijn *snel vliegende elektronen*. Wij noemen ze β -stralen.



Fig. 5. Voorkomen van een opname met sporen van β -stralen. (Wilson)

Andere doordringende stralen zijn door een magneet niet te beïnvloeden. Deze noemen wij γ -stralen. Zij zijn van denzelfden aard als X-stralen, röntgenstralen. Soms zijn zij zeer doordringend, soms gemakkelijk absorbeerbaar.

Hoe zien deze stralen eruit in de Wilsoncamera?

De β -stralen ziet men als lichte kralensnoeren van waterdropjes, bedauwde herstdraden, maar sterk gekronkeld. Doordat de β -stralen slechts een massa hebben $1/1850$ van die van een waterstofatoom, zijn zij licht opzij te dringen. De β -stralen wederom zijn materie, snel vliegende materie, met aanwijsbare baan, en een volgbare existentie.

De X-stralen en de γ -stralen zijn op zichzelf in de Wilsoncamera niet zichtbaar te maken. Zij kunnen echter elektronen uit de atomen vrijmaken, zo dat die met grote snelheid wegvliegen.

Dat is het zg. *foto-elektrische* effect. De banen van deze elek-

tronen ziet men op de Wilsonfoto's. Bij dat foto-elektrische effect wordt de gehele energie van den γ -straal omgezet in energie van het elektron, en als men deze meet, heeft men daarin een middel om de energie van de γ -straal te leren kennen. Er kan ook iets anders gebeuren. Er kan een „botsing” zijn met een elektron, waarbij de γ -straal van richting verandert, zonder nochtans al zijn energie af te geven. Dit is het *Compton*-effect. Daarbij krijgt het elektron veel geringere snelheid. Op een foto van *Wilson*



Fig. 6. Foto-elektronen en Compton-elektronen door een van rechts komende bundel γ -stralen vrijgemaakt. (Wilson)

ziet men beide processen: foto-elektronen, die een γ -straal, een photon, geabsorbeerd hebben, en Compton-botsingselektronen, die er een opzij geduwd hebben. Men ziet echter geen individuele photonen in de Wilsonfoto's. Men ziet de baan van een bundel. De photonen doen zich veel minder stoffelijk voor. Zij dragen met zich mede een quantum energie, en zij hebben een impuls: immers bij het Compton-effect stoten zij de elektronen voor zich uit, of opzij, alsof het biljartballen waren, maar zij kunnen niet stilstaan. Altijd brengen zij met de snelheid van het licht energie en beweging over, maar eigen massa hebben zij niet. Indien zij geabsorbeerd worden, neemt een elektron hun energie over, en van het photon is niets meer over. De photonen zijn immaterieel, zij zijn de stralen $\alpha\alpha'$ $\xi\eta\gamma\gamma'$, bij uitstek straling.

II. Radioactieve atoomverkering.

De vraag is gerezen, of de radioactiviteit iets is dat van de stof kan worden losgemaakt, of ze van de ene stof op de andere kan worden overgedragen. Inderdaad merkte men, dat voorwerpen, die in de buurt van radioactieve stoffen waren geweest, na eenigen tijd zelf actief geworden waren, en er moet in laboratoria waar men met radium werkt, tegen het radioactieve besmettingsgevaar een voortdurende discipline van natuurkundige voorzorg worden in acht genomen.

Dit punt is door R u t h e r f o r d opgehelderd. In het geval van thorium toonde hij aan, dat dit een radioactief gas afgaf, een emanatie, en wij zullen zijn proef nadoen.

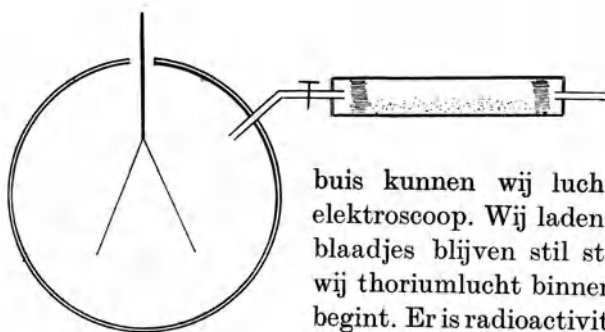


Fig. 7. Elektroscoop en toevoerbuisc voor over thoriumoxyde geleide lucht.

Wij hebben een glazen buisc waarin thori-
umhydroxyde
ligt. Door die

buis kunnen wij lucht blazen in een elektroscoop. Wij laden deze eerst, en de blaadjcs blijven stil staan. Nu brengen wij thoriumlucht binnen, en de ontlading begint. Er is radioactiviteit in de elektroscoop gekomen. R u t h e r f o r d concludeerde, dat uit het thorium een *emanatie*, een radioactief gas was gekomen, en inderdaad is die gevolgtrekking houdbaar

gebleken tot op den huidigen dag. Wij noemen dat gas *thoron*.

Desgelijks vindt men dat een radiumpreparaat een gas afgeeft, de radiumemanatie, tegenwoordig *radon* genoemd, en men kent eveneens *actinon*, de emanatie van actinium.

De activiteit van het ingeblazen thoron in de elektroscoop neemt af. Na een minuut is ze tot op ongeveer de helft verminderd. Wat betekent dat? Het antwoord van R u t h e r f o r d en S o d d y was, dat de thoronatomen ophielden als zodanig te bestaan. Zij zenden een α -deeltje uit, en wat daarna overblijft, is geen thoronatom meer, de thoronatomen gaan bij de radioactieve emissie zelf in iets anders over.

Dit was een zeer gedurfde hypothese, in 1903. Thans valt het ons moeilijk ons voor te stellen dat het anders zou zijn. Immers, een α -deeltje is een dubbelgeladen heliumatoom. Hoe zou een atoom zulk een zwaar brok kunnen verliezen en zonder wezenlijke verandering kunnen voortbestaan?

Wij vinden het natuurlijk dat, indien een atoom radioactief is, het daarbij ook overgaat in iets anders. Raadselachtig blijft de radioactiviteit, maar de *atoomverkering* behoort er noodzakelijk bij.

Met dit inzicht zetten de onderzoekers zich aan de taak, om deze atoomverkeringsen als zodanig te bestuderen. Men had nu drie elementen gevonden, gasvormige: thoron, radon, actinon, maar waren er niet andere? Waarin gingen deze over bij de emissie van hun α -stralen? Uit welke elementen waren zij ontstaan? Kwam thoron rechtstreeks voort uit thorium, of was er nog een schakel tussen?

Men kwam al spoedig namen te kort voor de vele elementen die nu ontdekt werden. Er waren er bij, die in chemische eigenschappen met bekende elementen overeenkwamen, maar ook nieuwe. De chemische eigenschappen kan men aangeven door een nummer, het zgn. atoomnummer, een volgnummer in een bepaalde vaststaande volgorde, waarin men de elementen gerangschikt heeft, met behulp van de karakteristieke licht- en X-stralen, die ze onder omstandigheden kunnen uitzenden. Voorts hebben de elementen nog een atoomgewicht en we kunnen om later te melden reden van dat atoomgewicht aftrekken het atoomnummer. Wij krijgen dan twee getallen, en daarmee classificeren wij de elementen.

Wat heeft men nu gevonden? Dat thoron uitzendt een α -straal, en overgaat in een atoom, genaamd Thorium A. Dat ThA op zijn beurt uitzendt een α -straal en overgaat in Thorium B. Dat Thorium B uitzendt β - en γ -stralen en overgaat in Thorium C. Dat Thorium C kan uitzenden eerst een α - en dan een β -straal, of eerst een β - en dan een α -straal, en dan wordt Thorium D. Dit laatste atoom, ThD, is niet meer radioactief. Het is stabiel, en heeft dezelfde chemische eigenschappen als lood. Men spreekt dan wel van thoriumlood. Maar nu de stamboom van thorium naar het verleden? Tn is met een α -straal ontstaan uit ThX. Dit ontstond, met een α -straal, uit radiothorium RdTh (geen verbinding van Ra en Th!). Tussen RdTh en Th is nog een element,

mesothorium, maar daar later onderzoek aan 't licht bracht, dat er twee β -stralende elementen waren, onderscheidt men $MsTh_1$ en $MsTh_2$.

De emissie van een α -deeltje brengt het atoomnummer twee plaatsen omlaag, en het atoomgewicht vier. Een β -straal-emissie brengt het atoomnummer één omhoog, en het atoomgewicht verandert niet merkbaar. Wij brengen dat in een schema. Op dergelijke wijze heeft men de uranium-radiumfamilie, en de actiniumfamilie geordend.

Thoriumstamboom

							<i>RdTh</i>	<i>Th</i>	90	
							<i>MsTh₁</i>			
					<i>ThX</i>		<i>MsTh₂</i>		88	
				<i>Th</i>					86	
<i>Po</i>		<i>ThC'</i>		<i>ThA</i>					84	
<i>Bi</i>			<i>ThC</i>							
<i>Pb</i>		<i>ThD</i>		<i>ThB</i>					82	
<i>Tl</i>		<i>ThC''</i>								
		126	128	130	132	134	136	138	140	142

Radiumstamboom

									<i>U II</i>	<i>UI</i>	92
									<i>UX₂</i>		
								<i>Io</i>	<i>UX₁</i>		90
							<i>Ra</i>				88
							<i>Rn</i>				86
<i>Po</i>		<i>RaF</i>		<i>RaC'</i>		<i>RaA</i>					84
<i>Bi</i>			<i>RaE</i>		<i>RaC</i>						
<i>Pb</i>	<i>RaG</i>		<i>RaD</i>		<i>RaB</i>						82
<i>Tl</i>			<i>RaC''</i>								
	124	126	128	130	132	134	136	138	140	142	144

Actiniumstamboom

									<i>Pa</i>		90
								<i>RdAc</i>			
								<i>Ac</i>			
							<i>AcX</i>				88
						<i>An</i>					86
<i>Po</i>			<i>AcC'</i>		<i>AcA</i>						84
<i>Bi</i>				<i>AcC</i>							
<i>Pb</i>		<i>AcD</i>		<i>AcB</i>							82
<i>Tl</i>		<i>AcC''</i>									
	124	126	128	130	132	134	136	138	140		

Volgens welke wet gaat deze atoomverkering?

Teneinde na te gaan, hoe de activiteit afneemt van het thoron, dat wij in de elektroscop toegelaten hebben, zullen wij de snelheid meten, waarmede de elektroscop ontladen wordt. De goudblaadjes van de elektroscop projecteren wij op een scherm. Daarop markeren wij twee strepen. Wij meten de tijdsduur gedurende welke bij de langzame ontlading het blaadje in projectie van de ene naar de andere streep komt. Het omgekeerde van het aantal seconden is de maat voor de activiteit. Wij laten een secondeslinger tikken, en zorgen dat bij 0, bij 15, bij 30, bij 45 sec, enz., de elektroscop op een bepaalde potentiaal (die van een batterij) geladen is, en laten hem dan los.

De slinkingswet komt voor den dag, wanneer wij, op een logaritmisch tekenvel in een grafische voorstelling, de logarithme van de

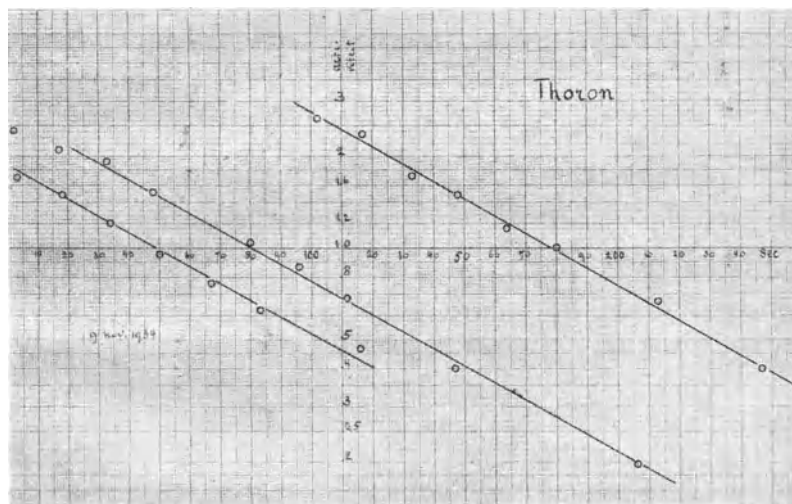


Fig. 8. Afnemning der activiteit van thoron met den tijd. De logarithme der activiteit als ordinaat, de tijd als abseis.

activiteit tegen de tijd uitzetten. De punten vallen dan op een rechte lijn. Dat wil zeggen, dat bij gelijkheid van tijdsintervallen de logarithme van de activiteit met gelijke bedragen afneemt. Dat betekent dat de activiteit over een bepaalde tijdsduur in een bepaalde reden slinkt.

Uitgaande van een bepaald aanvangsgetal, zullen de getallen,

die met gelijke tijdsintervallen telkens de activiteit aangeven, een meetkundige rij vormen. Wij noemen dat exponentieel afnemen, volgens de formule

$$A = A_0 e^{-\lambda (t-t_0)}.$$

Dit is het omgekeerde van de aangroeiing met samengestelde interest. Gedurende bepaalde tijd verliest de activiteit een bepaalde fractie, slinkt ze in een bepaalde verhouding. De kans, dat het proces plaats grijpt, is per seconde λ . Voor thoron is deze kans 0,0127 per sec, zeg ruim $\frac{1}{80}$ per sec. Per seconde zal dus één op de 80 thoronatomen overgaan tot de emissie van een α -deeltje en als thorium A overblijven. De gemiddelde levensduur der thoronatomen berekenen we daaruit op 80 seconden. De gemiddelde levensduur is het omgekeerde van de sterftkans. Er is echter nog een andere kenmerkende periode, en wel die waarin het aantal overlevende atomen tot de helft geslonken is, de verhalvingstijd. Deze staat tot de gemiddelde levensduur in een vaste verhouding. Voor thoron is de verhalvingstijd $54\frac{1}{2}$ seconden, voor radon 3,825 dag, voor actinon 3,92 sec.

Voor de volgende producten zijn de verhalvingstijden: voor RaA: 3.05 minuten, voor ThA: 0.145 sec., voor AcA: 0,002 sec.

Zet men daar tegenover de verhalvingstijden voor radium: 1600 jaar, voor uranium: $4\frac{1}{2}$ milliard jaar, voor thorium: 160 milliard jaar, dan krijgt men een zeker gevoel van verhouding door de fabelachtige tegenstelling in labiliteit. Nog scherper wordt de tegenstelling, als men denkt aan ThC, welks verhalvingstijd wordt geschat op 10^{-11} sec, een honderdmilliardste seconde!

Wij hebben gevonden, dat in gelijke tijdsdelen de activiteit, d. i. het aantal atomen, met dezelfde fractie afneemt. Men heeft deze fractie (de negatieve rente) op geen enkele wijze kunnen beïnvloeden. Men heeft op geen enkele wijze de radioactieve processen nog kunnen versnellen of vertragen. Niet door warmte en niet door koude. Niet door elektrische lading, niet door magneten. De radioactieve atoomverkering geschiedt geheel *volgens het toeval*. Het is een vraag van zuivere kansberekening, wanneer een atoom zal verkiesen uiteen te vallen, en hoeveel atomen er elke seconde zullen stukspringen. Gemiddeld zal er een bepaald percentage

der aanwezige atomen per seconde stukspringen. Er is een bepaalde sterftekans.

Wij onderstellen, dat het het volmaakte toeval is, dat beslist over het al of niet afgaan van het radioactieve schot. Kan men die hypothese nader toetsen, en hoe?

Deze vraag onderstelt, dat wij bepaalde verwachtingen mogen koesteren, wanneer het blote toeval heerst. Zij onderstelt, dat er *wetten zijn van het toeval*.

Inderdaad kan men daarvan spreken. Indien ik langs een lijn loop, en ik zet daar, willekeurig, lukraak, een aantal dwarsstrepen op, dan zal, indien dit volgens louter toeval geschiedt, er een bepaalde kans zijn, dat zo'n streepje binnen een bepaald interval terecht komt, voor een twee maal langer interval twee maal zo grote kans. Wat zijn de mathematische consequenties daarvan?

Ik kan de zaak tweeërlei opvatten. Ik kan de einden tussen twee opeenvolgende strepen opmeten. Die zijn zeer ongelijk. Ik kan die gaan uitzoeken. Ik leg ze op stapeltjes: eerst alle eindjes tussen 0 en 1 cm, dan die tussen 1 en 2 cm, dan die tussen 2 en 3 cm en zo vervolgens. De mathematische consequentie van de onderstelling, die ik toeval noem, — nl. dat de kans, dat er op een bepaald stuk van de lijn een dwarsstreepje komt, evenredig is met de lengte van dat stuk — de consequentie is, dat de aantallen eindjes in het eerste, tweede, derde stapeltje, enz. met elkaar vormen een meetkundige reeks; de aantallen in telkens twee opeenvolgende stapeltjes staan telkens in dezelfde deelverhouding.

Dit kunnen wij verifiëren. Vinden wij die verhouding constant en bedraagt die $e^{-\mu}$, dan is de kans op een dwarsstreepje per lengte-eenheid μ .

In figuur 9 is het resultaat weergegeven van zulk een telling door Marsden en Barrett. Ter vergemakkelijking van het overzicht zijn de grootste der bijeengebundelde intervallen uitgezet tegen de logaritmen van de aantallen der intervallen per bundeltje. De rechte lijn openbaart de exponentiële samenhang.

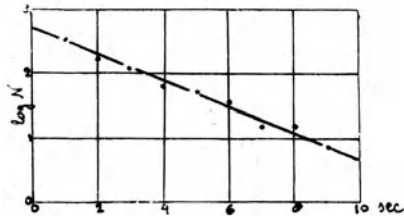
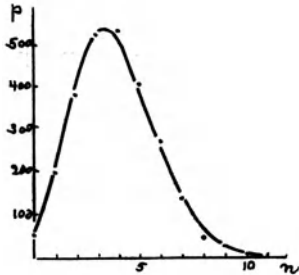


Fig. 9. Verificatie der toevalshypothese, eerste methode. (Marsden en Barrett)

Men kan ook anders te werk gaan. Wij kunnen de lijn verdelen in stukken van dezelfde constante lengte, zeg 1 cm. Wij kunnen nu nakijken, hoeveel centimeters er zijn zonder, en hoeveel met 1 streepje, hoeveel centimeters er twee hebben, enz. Ik noem dit: we tellen het aantal der nul-in-centimeter-groepen, der één-in-centimeter-groepen, der twee-in-centimeter-groepen, der n-in-centimeter-groepen.



Deze aantallen moeten in een bepaalde verhouding tot elkander staan, en wel als

$$p_n = p_0 \frac{\mu^n}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n} e^{-\mu},$$

waarin μ is het gemiddelde aantal per cm.

De overeenkomst tussen telling en verwachting ziet men in fig. 10.

Fig. 10. Verificatie der toevalshypothese, tweede methode (Marsden en Barrett).

Indien ik de streepjes zet, kan men dus op twee manieren de proef op de som nemen, of ik volgens toeval gewerkt heb, dan wel een geheime voorkeur me geleid heeft. De traagheid van mijn hand zal misschien maken, dat ik, bij het langslopen, te weinig streepjes zet met de korste afstand. Het feit, dat mijn hand en arm een slingerend systeem vormen kunnen met een eigen frequentie, zou kunnen maken, dat eindjes van bepaalde grootte overheersten. Al dergelijke inbreuken op het onpartijdige toeval zouden aan de dag komen, mits het onderzoek zich maar over een voldoende aantal streepjes uitstrekt. Want de wetten van het toeval komen nooit precies uit. Zij gelden slechts bij benadering, wanneer het om grote getallen gaat. De toevallige afwijkingen van die wetten worden geringer, naarmate de betrokken aantallen groter zijn, want voor die toevallige afwijkingen gelden weer wetten van het toeval!

Iemand, voor wien de woordverbinding wet en toeval te paradox is, kan aan zijn gemoedsbezwaar tegemoet komen door te spreken van regel in plaats van wet. Een regel laat immers uitzonderingen toe!

Hoe het zij, er zijn heel wat tellingen van α -deeltjes verricht, en men heeft die wetten van het toeval bevestigd gevonden.

Er waren ook gevallen, dat men sterke afwijkingen vond. Toen Geiger en Marsden de α -stralen telden van actinon,

bleek het, dat meer dan de helft van de α -stralen in paren, tegelijk, verschenen. Een dergelijke afwijking werd gevonden bij thoron. Deze merkwaardige feiten waren aanleiding tot de ontdekking, dat actinon overgaat in AcA, met een gemiddelde levensduur van $1/350$ sec, en dat op thoron volgde ThA met een gemiddelde levensduur van $1/5$ seconde.

De korte levensduur van AcA verschaft ons de mogelijkheid, om de *opeenvolgende desintegraties* in een foto vast te leggen, zoals door Dee met de Wilsoncamera is geschied. Waar een α -deeltje langsgeschoten is, zijn er ionen, positieve en negatieve. Laat men een electricch veld werken, dan worden deze in verschillende richtingen getrokken, en na een poosje heeft men twee sporen: een van positieve en een van negatieve ionen. Indien dus het moment van dampverzadiging komt even na de passage van het α -deeltje, dan grijpt de condensatie plaats op twee sporen, en de druplijntjes zullen wat diffuus geworden zijn.

Na het α -schot uit actinon blijft actinium A over, en zeer spoedig daarna schiet ook dit een α -deeltje weg. Geschiedt dit na de dampverzadiging, dan krijgen wij daarvan een scherp druppel-lijntje. Is dit echter reeds vóór de dampverzadiging geschied, dan krijgen wij ook hiervan een dubbel spoor. Het verschil in spoorwijdte van de twee dubbelsporen, gepaard met de kennis van de snelheid, waarmede de positieve en negatieve ionen uit elkander wijken onder de aantrekking van de electriche platen, doet ons de tijd kennen, verlopen tussen de twee α -schoten.

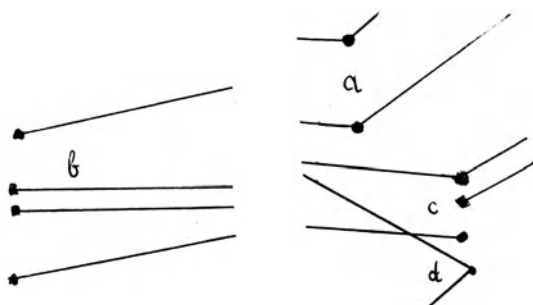


Fig. 11. Voorkomen van Wilsonopnamen met actiniumemanatie in de expansieruimte. (D e e)

Deze gevallen zijn

Archives Teyler

Het actinium A, dat achterblijft kan geladen zijn. Dan loopt het mee met een der beide ionengroepen: twee van de vier hebben gemene oorsprong (fig. 11c). Het kan ook ongeladen achterblijven. Dan toeft het op zijn plaats. De vier lij-

gevarieerd op de foto's van D e e te zien¹). Ook staan daarop de geschiedenissen van actinon-atomen, die uitschoten na de dampverzadiging (fig. 11*d*). Dan wordt de baan onmiddellijk vastgelegd door immobiele druppeltjes, en het schot van actinium A gaat van dezelfde plaats uit: twee scherpe lijnen uit één punt. Soms zijn de twee schoten zó dicht na elkaar gevolgd, dat beide spoorparen twee punten gemeen hebben ((fig. 11*a*)).

Het is opvallend, dat de α -deeltjes met zoveel groter kracht worden weggeslingerd door de atomen, die korter levensduur hebben. G e i g e r en N u t t a l l hebben een regel daarin kunnen herkennen, die bij benadering geldt voor de leden van eenzelfde geslacht. Atomen, die honderdmillioen malen korter leven, kunnen $\frac{5}{4}$ maal zoveel energie leggen in hun α -schot. De overwinning wordt duur gekocht!

¹) P. I. D e e, Proc. Roy. Soc. A 106, 664, 1927.

III. Atoomkernen.

Een onderzoek, dat belangrijke gevolgen heeft gehad, betrof de vraag, wat er met α -stralen gebeurt, wanneer zij de materie doordringen. Men kan een scherp begrensde bundel α -stralen op een zeer dun goudblaadje laten vallen. Na de doorgang is de bundel niet meer zo scherp begrensd. De goudatomen hebben werkingen geoeffend op de α -deeltjes, en aan hun snelheden is iets veranderd. De α -stralen zijn meer of minder verstrooid. *Op welke*

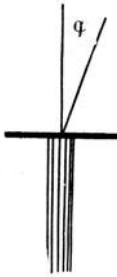


Fig. 12. Aanwijzing van de strooiingshoek φ .

wijze worden ze verstrooid? Welke fractie van de oorspronkelijke bundel wordt uit de richting gedrongen over een hoek tussen φ en $\varphi + d\varphi$? Op welke wijze hangt dit af van de dikte van het blaadje, van de aard van het metaal waaruit het blaadje is geplet, of van de snelheid van de α -deeltjes?

Aanvankelijk leek het een aannemelijke verwachting, dat vele atomen zouden medewerken aan de verstrooiing van éénzelfde α -deeltje, in verschillende mate, en afwisselend het ene atoom naar rechts, het andere naar links. Men verwacht dan van een cumulatie van vele kleine effecten iets van den aard van een verdeling der strooiingshoeken overeenkomstig de foutenformule van Gauss.

Deze verwachting werd echter beschaamd. Geiger en Marsden¹⁾ verrichtten het onderzoek met behulp van scintillaties der α -deeltjes op een zinksulfide-scherm. De α -stralenbron, en het metaalblaadje werden te zamen in verschillende standen gedraaid, waarbij de draaiingsas ging door het plekje metaal, dat strooiend werkzaam was. Op het scherm kwamen achtereenvolgens α -deeltjes die over telkens een anderen hoek verstrooid waren. Het aantal α -deeltjes, die over zeer grote hoeken verstrooid werden, — hoeken groter dan 90° , ja 135° , zodat men haast van terugkaatsing kan spreken, — bleek veel groter dan te rijmen was met de voorstelling van de vele kleine atoomstoten. Rutherford

¹⁾ H. Geiger and E. Marsden, Phil. Mag. 25, 604, 1913. Zie voor volledige beschrijving het boek van E. Rutherford, J. Chadwick en E. D. Ellis: Radiations from radioactive Substances, Cambridge, 1930.

f o r d zag, dat het nodig was zich een andere voorstelling van het proces te maken. Inplaats van te denken aan een accumulatie van kleine effecten ging hij uit van de gedachte, dat integendeel de waargenomen strooiingen het gevolg waren van telkens één botsing. Indien dit zo is, dan moeten, bij vastgehouden strooiingshoek, de waar te nemen seintillaties evenredig zijn met de dikte van het metaalplaatje, immers met het aantal op de weg der α -deeltjes geplaatste strooiende centra. Deze conclusie werd inderdaad door de tellingen bevestigd.

De α -deeltjes kunnen dus door een menigte atomen heenvliegen zó, dat zij uiterst zelden de werking van meer dan één atoom ondervinden. Daaruit volgt, dat de krachtvelden, die hen van hun pad dringen kunnen, slechts kleine uitgestrektheid hebben.

De α -deeltjes vliegen door een ijle ruimte met sporadisch hier en daar een hindernis voor welke zij op zij moeten gaan. De ladingen die deze krachtvelden teweegbrengen, moeten geconcentreerd zijn, om sterke velden te geven.

De elektronen, die een atoom bevat — J. J. T h o m s o n heeft ze zich wel eens voorgesteld als zwevende in een bol van positieve lading — stelt men zich voor verspreid te zijn over het atoomvolumen. Zij zijn zeer licht, zij zullen vermoedelijk geen grote afwijking kunnen teweegbrengen. Kortom, het is de positieve lading van het ganse atoom, die men zich sterk geconcentreerd zal moeten voorstellen, om die kleine, maar sterke velden teweeg te brengen, die de α -deeltjes dwingen opzij, en desnoods terug te gaan. Bovendien: de veldcentra moeten zeer zwaar, met vrijwel de gehele atoommassa behept zijn, want anders zouden niet de α -deeltjes, maar zouden de atomen opzij moeten gaan.

Uit zulke beschouwingen werd de *fundamentele hypothese* van R u t h e r f o r d geboren, dat de massa der atomen geconcentreerd zit in kleine kernen, die ook alle positieve atoomlading dragen. Het denkbeeld van een kernlading sluit mooi aan bij de ontdekking van V a n d e n B r o e k, bevestigd door M o s e l e y's meting der röntgenstralengolf lengten, dat de eigenschappen der elementen door de atoomnummers in de rij der klimmende atoomgewichten bepaald worden. De combinatie leidt tot de hypothese, dat de sterkte der kernlading evenredig is met het atoomnummer. Deze bepaalt het aantal compenserende elektronen, dat de atomen in hun periferie zullen bevatten, en de elektronenperiferie zal

verantwoordelijk zijn voor het chemische gedrag. Chemisch onderscheidbare isotopen elementen zijn onderscheidbaar wegens de gelijkheid van kernlading, maar in massa, en in radioactieve eigenschappen kunnen zij zeer verschillend zijn.

Rutherford onderstelde, dat de afstoting tussen atoomkern en α -deeltjes zou volgen de wet van Coulomb. De α -deeltjes worden bij nadering van de kern in een hyperboolbaan gedwongen.

De stilstaande kern bevindt zich in een der brandpunten der hyperbool. Vliegen de α -deeltjes ver naast de kern, dan zijn het flauw gebogen hyperbolen, maar indien zij dichter langs de kern gemikt zijn, wordt de hoek tussen de twee hyperbooleinden, de asymptoten-

hoek, groter. De hoek tussen de aankomende en de vertrekkende asymptoot, de

verstrooiingshoek wordt bepaald door de afstand waarop de kern van de aankomende asymptoot staat.

Doordat men met waarschijnlijkheidsrekening vinden kan, hoe vaak bepaalde waarden van die afstand zullen optreden, kan men ook de kans uitrekenen op het voorkomen van bepaalde verstrooiingshoeken. De analyse van het geval leert, dat deze kans evenredig is met

$$\frac{1}{\sin^4 \frac{1}{2} \varphi}$$

Voorts zal de kans op een bepaalde strooiingshoek toenemen wanneer de kernlading, en de afstotende kracht, groter is. Indien de kernlading Ze bedraagt, Z het atoomnummer zijnde en e de elementaire ionlading, dan is de kans evenredig met

$$(Ze^2)^2.$$

Indien echter de α -deeltjes sneller vliegen, zullen zij ceteris paribus minder sterk verstrooid worden. In een afstotingsveld volgens de wet van Coulomb is de strooiingskans omgekeerd

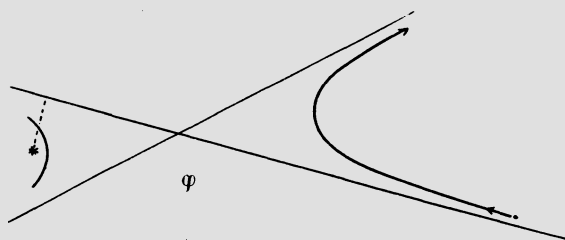


Fig. 13. Hyperbool met α -deeltje in den enen tak, en vaste atoomkern in het andere brandpunt.

evenredig met het kwadraat der energie, bij een massa M en snelheid V van het α -deeltje met

$$\frac{1}{(MV^2)^2}.$$

Darwin merkte op, dat bij een afstoting niet volgens $1/r^2$, maar volgens $1/r^p$, deze factor inplaats van V^{-4} bevat $V^{-4(p-1)}$.

Het onderzoek van Geiger en Marsden bevestigde deze voorspellingen. De evenredigheid met $1/\sin^{4\frac{1}{2}}\varphi$ tussen 150° en 30° werd bevestigd, zowel bij de strooiing door zilver als door goud, met een kwadratisch gemiddelde afwijking van 8%. Bij de kleinere hoeken wordt de invloed van accumulatie van meer dan één afwijking eenigszins voelbaar. Beperkt men zich tot de waarnemingen tussen 150° en 45° , dan is de kwadratisch gemiddelde afwijking niet meer dan 5%. Dat betekent, gezien de experimentele moeilijkheden, een mooie overeenstemming.

De evenredigheid met Z^2 werd in het onderzoek van Geiger en Marsden bevestigd met een gemiddeld kwadratische afwijking van 10%. Later hebben Rutherford en Chadwick met een verbeterde methode uit verstrooiingsproeven de kernlading bepaald van koper, zilver en platina.

De veelvouden der elementaire lading, welke zij met een nauwkeurigheid tussen 1 en 2 percent bepaalden, kwamen uit op

29.3, 46.3, en 77.4,

de atoomnummers zijn

29 47 en 78,

zodat dit heel mooi klopt.

De evenredigheid met V^{-4} werd door Geiger-Marsden met een gemiddelde tolerantie van 8% bevestigd gevonden. Ook dit punt werd in 1925 door Rutherford en Chadwick met verbeterde methode nagegaan, teneinde uit een afwijking van de vereiste evenredigheid eventueel te besluiten tot een afwijking van Coulomb's afstotingskrachten. Er werd bij goud en zilver geen afwijking gevonden.

Bij goud bleek er een electrostatisch veld volgens Coulomb te zijn tot op 3.2×10^{-12} cm van de kern. Bij zilver tot op 2×10^{-12} cm, en bij koper tot op 1.2×10^{-12} cm van de kern.

Om nader bij de kernen te komen kan men kernen met kleinere

lading kiezen, d. w. z. de botsing van α -deeltjes met lichte atomen bestuderen. Men kan ook de kernen beschieten met enkelvoudig geladen deeltjes, met versnelde waterstofkernen.

Lichte atomen met α -deeltjes beschietende, zou men bij aluminium reeds kunnen naderen tot 5.5×10^{-13} cm, bij koolstof tot 3.0×10^{-13} cm, bij helium tot 1.5×10^{-13} en bij waterstof tot 1.9×10^{-13} cm van de kern, indien de krachten omgekeerd



Fig. 14. Dubbel geknikte α -straal volgens C. T. R. Wilson.

evenredig met het kwadraat van de afstand zouden zijn.

Zulke lichte atomen zullen zelf bij een botsing in be-

weging geraken. Men ziet dat op sommige foto's van α -stralen die, blijkbaar tengevolge van een botsing, geknikt zijn.

Het weggestoten atoom is meestal geladen, het ioniseert ook op zijn weg, en ter plaatse van de knik ziet men aan de α -straal een haakje. Soms ziet uit een dergelijke oorzaak de α -straal er gevorkt uit.

De snel vooruitgestoten waterstofkernen noemt Rutherford *protonen*. De snelste, bij botsingen met α -stralen van RaC' , hebben een dracht van 28 cm. Bij die botsingen schieten er veel meer protonen vooruit, dan men te verwachten had indien de krachten volgens Coulomb werkten. Bij zeer snelle α -deeltjes (8.2 cm dracht) waren er met deviatie 30° ongeveer 100 maal meer protonen, dan te verwachten was.

Bij centrale botsingen, hart op hart, schijnt de wet van Coulomb te gelden tot op 4×10^{-13} cm. Bij laterale botsingen, meer schampschoten, schijnt dit slechts het geval te zijn tot op 8×10^{-13} cm. Dit zijn aanwijzingen omtrent het veld rondom het α -deeltje, immers om het proton zullen wij op die afstanden nog wel steeds een normaal krachtveld verwachten.

Bij botsingen van α -deeltjes met heliumkernen zijn de grenzen, voor centrale botsing, 3.5×10^{-13} cm, voor laterale 14×10^{-13} cm.

Rondom aluminiumkernen geldt de wet van Coulomb ongeveer tot op 13×10^{-13} cm, maar zeker niet meer binnen een afstand van 8×10^{-13} cm.

Deze maten oriënteren ons omtrent hetgeen men de afmeting der kernen zou kunnen noemen.

Over de botsing van α -stralen met lichte atomen in gassen, is veel gewerkt door Blackett, die talloze opnamen met de Wilsoncamera heeft gemaakt. Wij merkten reeds op, dat de lichte

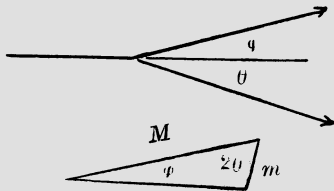


Fig. 15.

kernen zelf bij de botsing in beweging zullen komen, en dat is hetgeen bij deze opnamen ook zichtbaar wordt. De opnamen gedogen een toetsing van de wetten van behoud van hoeveelheid van beweging en van kinetische energie bij deze botsingen. Massa en snelheid van het aankomende α -deeltje

zijn M en V ; na de botsing zij de snelheid v , en de afwijkingshoek φ .

Massa, snelheid en afwijkingshoek van de andere kern zijn m , u , θ . Behoud van impuls eischt

$$\begin{aligned} MV &= Mv \cos \varphi + mu \cos \theta \\ 0 &= Mv \sin \varphi - mu \sin \theta. \end{aligned}$$

Behoud van energie eischt

$$MV^2 = Mv^2 + mu^2.$$

Uit de eerste en derde vergelijking elimineert men V . Vervolgens drukt men met de tweede v uit in u , en kan door u^2 delen. Er komt

$$\frac{m}{M} = \frac{\sin \varphi}{\sin (2\theta + \varphi)}.$$

Deze betrekking is meetkundig voor te stellen door M en m te tekenen als zijden van een driehoek. De hoek tussen M en m is dan 2θ , de andere hoek die aan M ligt is φ (fig. 15).

Uit stereoscopische opnamen kunnen φ en θ gemeten worden. Bij botsing van α -deeltjes tegen helium moeten φ en θ samen een rechte hoek vormen. Dan kan men niet uitmaken, welke baan die is van de botsende, welke die van de gebotste heliumkern (fig. 16).

Botsen de α -deeltjes tegen waterstofkernen, dan is voor $\sin \varphi$



Fig. 16. Botsing van α -deeltjes tegen heliumkern. Stereoscopische opname, 90° azimuthverschil. (Blackett)

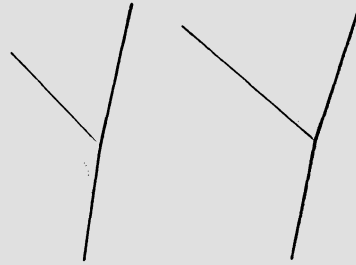


Fig. 17. Botsing van α -deeltjes tegen waterstofkern. Stereoscopische opname, 90° . (Blackett)

de grootst mogelijke waarde $\frac{1}{4}$, met 2θ als complement van φ .

Het is interessant de uit de metingen volgende waarden van m/M te vergelijken met wat zij volgens de theorie behoren te zijn. Blackett vond

bij H:	gemeten	$m/M = 0,253$,	berekend	$= 0,252$
bij He:	„	$m/M = 0,981$,	„	$= 1,000$
bij O:	„	$m/M = 4,18$,	„	$= 4,00$

Uit deze getallen blijkt dat, voorzover men meten kan, de fundamentele mechanische wetten bij de kernbotsingen blijken te gelden.

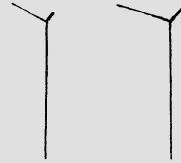


Fig. 18. Botsing van α -deeltje tegen zuurstofkern. Stereoscopische opname, 90° . (Blackett)

IV. Kernopbouw en kernsamenstelling.

Na de les aangaande de mutabiliteit der kernen, die de radioactieve dementen ons geleerd hadden, was R u t h e r f o r d erop uit om te zien, of niet andere atoomkernen, bij voldoende innige inwerking, konden veranderen.

In de lijn der verstrooiingsproeven werkende, vond hij aanwijzing van het ontstaan van protonen bij de beschieting van stikstofkernen met α -deeltjes. Hij schoot α -stralen door stikstofgas en bevond, dat er, ver buiten de dracht der α -deeltjes, nog flikkeringen op een scintillatiescherm te zien waren. Schiet men α -stralen van 7 cm dracht in waterstofgas, dan komen er door de botsing protonen, met een dracht van 28 cm in de richting recht vooruit. De protonen, die uit de stikstofkernen kwamen, vlogen wel 40 cm ver, en in alle richtingen. Die konden dus niet uit waterstofverontreiniging afkomstig zijn.

Dit was het eerste geval van *kunstmatige atoomverkeering* van elementen. De onderstelling was, dat de stikstofkern verbrijzeld werd onder de mokerslag van de α -straal.

Het is doelmatig de opstelling zo te kiezen, dat de deeltjes onderzocht worden, die in een richting te voorschijn komen loodrecht op de invalrichting. Men heeft dan geen last van protonen uit waterstofverontreiniging, en ook niet van primaire α -stralen. Men kan dan protonen ontdekken van veel kortere dracht.

Op deze wijze konden R u t h e r f o r d en C h a d w i c k bij alle elementen lichter dan calcium, uitgezonderd lithium, beryllium, koolstof en zuurstof, eenzelfde verbrijzeling met protonen-emissie vinden.

B l a c k e t t vond deze botsingen terug op enkele van zijn foto's van botsingen in stikstof. Daar waren foto's van botsingen, die bij opmeting bleken niet-elastisch te kunnen zijn. Deze interpreterende als foto's van de z.g. verbrijzelingen, moet men zeggen, dat deze eigenlijk *geen verbrijzelingen* zijn. Men ziet niet een α -deeltje, terugspringende van een in tweeën geslagen stik-

stofatoom. Na het accident zijn er niet meer dan twee deeltjes over. De conclusie is, dat men te doen heeft met een *atoomopbouw*: de stikstof- en de heliumkern vormen samen een zwaardere, onder afscheiding van een proton. Het is een samenpakken van atomen, atoomgroei — haast is het α -deeltje

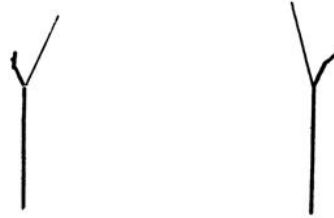
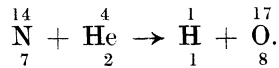


Fig. 19. Niet-elastische botsing van α -deeltjes met stikstofkern. (Blackett)

haast kan men hier van stof-

wisseling spreken. De nieuwe atoomkern moet een massa 17 hebben en een lading 8. Dit laatste stempelt hem tot een zuurstofkern, een isotoop van de gewone zuurstof O^{16} , en de kernreactie moet luiden:



In deze formule staan de massagetallen boven, de kernladingen beneden de chemische symbolen.

Wij willen een ogenblik stilstaan bij hetgeen er geschiedt wanneer aluminium wordt gebombardeerd met α -stralen. Door het gebruik van elektrische tellers in plaats van een scintillatiescherm konden Chadwick¹⁾ en zijn medewerkers verder komen dan Rutherford en Chadwick. Met behulp van stroomversterkers worden de ionisaties in de tellerruimte geregistreerd als uitslagen van een oscillograaf, die evenredig zijn met de ionisatie.

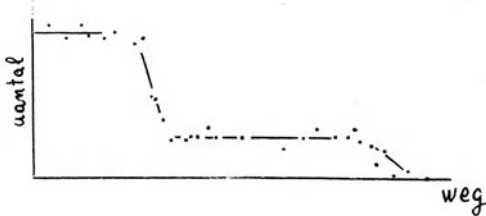


Fig. 20. Tweeërlei dracht van protonen uit dun aluminiumblaadje bij α -stralenbeschieting (Chadwick c.s.)

Wat gebeurt wanneer een zeer dun aluminiumblaadje beschoten wordt, een blaadje zo dun, dat de α -deeltjes er zonder noemenswaard snelheidsverlies doorkomen, indien ze niet gevangen worden? Chadwick en bond-

¹⁾ J. Chadwick en J. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. A 135. 48, 1932. (Zie ook H. Pose, Z. Phys., 64, 1, 1930; 67, 194, 1931.)

genoten telden de protonen, die per seconde in den teller kwamen, en zij herhaalden dit met tussenschuiving van telkens meer absorberende plaatjes mica tussen aluminium en teller. Het bleek, dat er twee groepen van protonen waren, elk met een bepaalde dracht. Het aantal telbare protonen bleef op dezelfde hoogte, tot, na een parcours van 34 cm lucht, het sterk afnam, om op de nieuwe hoogte te blijven tot een dracht van 66 cm.

Tegen het eind van zijn dracht, als het langzamer loopt, ioniseert een proton per cm van zijn pad sterker. Dit maakt nog eens een contrôle mogelijk, doordat men alleen de uitslagen op het oscillogram telt, die meer dan 1 cm bedragen. Hun aantal blijkt sterk op te lopen wanneer men zoveel weglengte tussenschakelt dat de groep protonen aan het eind van de dracht komt.

Wat gebeurt er wanneer men de primaire α -stralen remt voordat zij het aluminium treffen? Het aantal der geëmitteerde protonen neemt aanvankelijk af, en de snelheid der protonen ook. Echter, bij een andere waarde van de kinetische energie van het α -deeltje neemt de protonen-emissie weer aanmerkelijk toe, zonder dat hun snelheid toeneemt. Dit duidt erop, dat de aluminiumkern bij bepaalde energiewaarden ontvankelijk is voor de reactie met het α -deeltje. Men spreekt van *resonantieniveaux* van de aluminiumkern voor α -deeltjes. Naar gelang van hun snelheid zijn deze soms wel, soms niet effectief.

Indien men nu α -stralen op een dikker aluminiumblaadje schiet, worden deze daarin geremd. Men vindt α -deeltjes op verschillende resonantieniveaux aanwezig. Chadwick vond onder deze omstandigheden in de geëmitteerde protonen niet twee, maar acht groepen herkenbaar. Dat is te interpreteren als de emissie van telkens twee groepen uit vier verschillende niveaux.

Nauwlettender zijn de proeven herhaald door Duncanson en Miller¹⁾. Duncanson geeft op, dat er zes resonantieniveaux aan te wijzen zijn, in miljoenen elektron-volts:

6.61
5.75
5.25
4.86
4.49
4.0

¹⁾ W. E. Duncanson & H. Miller, Proc. Roy. Soc. A 146, p. 396, 1934. Zie ook O. Haxel, Z. Phys., 88, 346, 1934.

en hij kon vaststellen, dat er uit elk niveau vier groepen van protonen geëmitteerd werden.

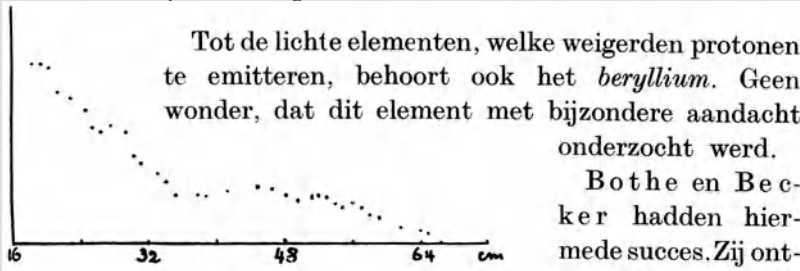


Fig. 21. Acht protonengroepen uit dik aluminiumplaatje. (Chadwick e.s.)

polonium, beryllium een zeer doordringende straling uitzond, γ -straling. Ook Joliot en Irène Curie vatten die experimenten op, en zij ontdekten nog een andere straling, afkomstig uit een preparaat van polonium met beryllium, een straling namelijk, die ook uit paraffine protonen kon losslaan. Zoiets ligt niet op den weg van een γ -straal!

Allereerst ontdekten zij de protonen die uit waterstofhoudende stoffen losgeslagen werden aan de vermeerdering van de ionisatie in een ionisatievat, wanneer zij op den weg der straling een blaadje cellophaan hielden. Later maakten zij opnamen van de uitwerking der straling in een Wilson-camera, die in een magneetveld stond. Men ziet daarop de gekromde banen van zeer

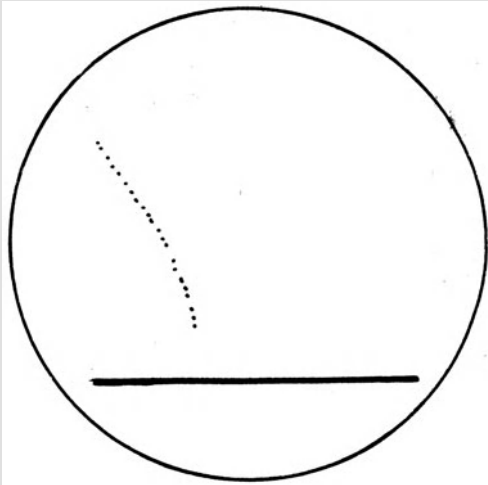


Fig. 22. Snel foto-elektron, afkomstig van γ -straal uit beryllium. (Joliot)

snelles foto-elektronen, door de harde γ -straling vrijgemaakt. Maar

¹⁾ W. Bothe & H. Becker, *Zs. f. Phys.* **66**, 289, 1930; **76**, 421, 1932.
F. Joliot & I. Curie, *J. de Phys.* **4**, 24, 1933.

ook protonenbanen, of, bij aanwezigheid van helium in de camera, een

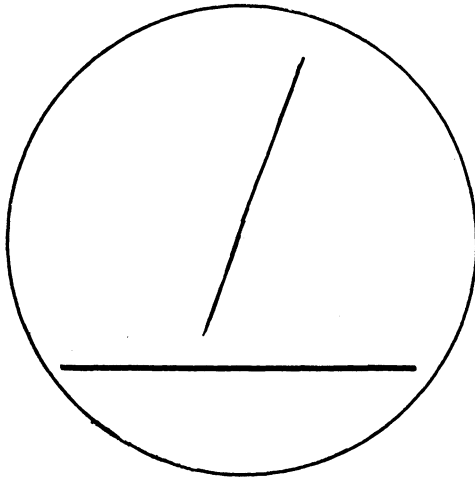


Fig. 23. Proton, door berylliumstraling losgeslagen. (J o l i o t)

α-straalbaan. Zulke zware partikels in beweging brengen kunnen γ-stralen niet!

Chadwick opperde naar aanleiding hiervan de hypothese, dat men hier te doen zou hebben met deeltjes die ongeladen zijn, en een massa hebben ongeveer van dezelfde grootte als waterstofkernen. Deze deeltjes kregen de naam *neutronen*¹⁾. Het bewijs van hun bestaan wordt thans algemeen aanvaard, en men verwelkomde in de neutronen bouwstenen van de atoomkernen, tot dusver aan de aandacht ontsnapt, omdat zij, ladingloos, zich slecht laten opmerken, of opvangen. Er zijn haast geen krachten, die ze aangrijpen, en daarom zijn zij ook zo doordringend. Men kan ze slechts bestuderen door de sporen, die de voortbrengselen van hun botsingen tegen andere atomen in de Wilson-camera tekenen.

Alle atoomkernen kunnen en willen wij ons nu opgebouwd denken uit geladen massaeenheden, protonen, en ongeladen massaeenheden, neutronen, zonder nog te willen stellen, dat deze twee soorten precies dezelfde massa hebben. Indien wij ons de vorming van een kern uit enkele protonen en neutronen voorstellen, dan zal bij de binding meer of minder energie kunnen vrijkomen. Hoe sterker de binding zal zijn, des te meer energie komt

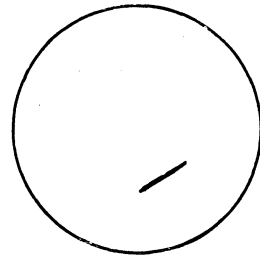


Fig. 24. Heliumkern, door berylliumstraling voortgeslagen. (J o l i o t)

¹⁾ A. J. Rutgers, *Physica, Ned. T. v. Natuurk.*, 12, 177. 1932.

er bij de totstandkoming vrij. Energieverlies echter betekent *massaverlies*. Bij de opbouw der kernen zal de zwaardere kern minder wegen dan de som van de bouwstukken.

Voor deze groep van vraagstukken wordt het van groot belang exact de massa's der kernen te kennen. Van vele kernen zijn deze bepaald, door het werk van Aston en van Bainbridge. De massa's van enkele lichte kernen noteren wij hieronder. Daarbij is de massa van de meest voorkomende zuurstofkern gesteld op 16.00000. Men zal daarbij ook vinden de voor twee jaren door Urey ontdekte zware isotoop van waterstof, die bijna het dubbele atoomgewicht heeft van de gewone waterstof.

H	: 1.007 78 ± 0.000 05 ¹⁾ ,	2.013 63 ± 0.000 07,	(3.0151)
He	: 4.002 16 ± 0.000 13,		(3.0163)
Li	: 6.014 5 ± 0.000 3,	7.014 6 ± 0.000 6,	
Be	: 9.015 5 ± 0.000 6 ²⁾		
B	: 10.013 5 ± 0.000 5,	11.010 7 ± 0.001 ³⁾	
C	: 12.003 6		
Ne	: 20.996 7 ± 0.000 9,	21.994 7 ± 0.000 9 ³⁾	

Wij noteren daarbij nog de massa van een electron: 0.000 548.

Het verband tussen de gebruikte atoommassaëenheden en energie wordt gegeven door:

$$1.000 = 932 \text{ miljoen elektronvolt. } \text{miljoen eV} = 0,001 \text{ 07.}$$

Wij ordenen de verschillende atoomkernen naar de aantallen geladen en ongeladen massaëenheden waaruit zij kunnen bestaan. Deze aantallen, p van de protonen, n van de neutronen, gebruiken wij als coördinaten, en wij prikken in een plank naalden op de plaatsen, waar een bekende atoomkern zich bevindt. Een langgerekte bos van naalden krijgen wij. Bijwijlen zijn er 7 of zelfs 9 isotopenkernen met evengrote lading, bij tin tellen wij 11 isotopen.

Voor de kernen, welker massa precies bekend is, geven wij aan de naalden een bepaalde lengte, als volgt. De heliumkern met een massa 4.00216, nemen wij als maatstaf. De naald voor de heliumkern maken wij 20 cm lang. Wij gaan na, voor een zuurstofatoom, met massagetal 16.00000, hoeveel het wegen zou, als het

¹⁾, ²⁾, ³⁾ K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **43**, 103, 367, 424, 1933.

4 volle heliummassa's bevatte. Dat is: 16.00864. De zuurstofkern weegt dus 8.64 duizendste eenheid minder. Dit noemen wij het *massadefect*. Wij maken nu de naald voor de zuurstofkern 8.64 mm korter dan 20 cm. Aldus gaan wij ook te werk met de andere bekende massa's. Het resultaat is, dat wij zien, hoe bij de lichte elementen in het algemeen het massadefect toeneemt, naarmate de kernen zwaarder worden, terwijl daarentegen bij

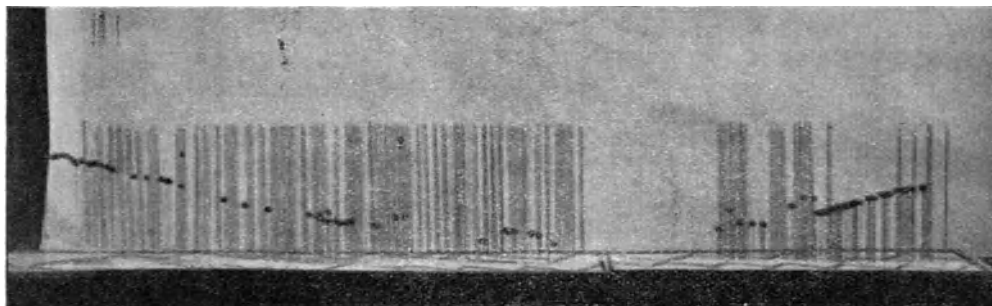


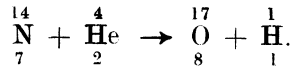
Fig. 25. Massa der gewogen kernen, vergeleken bij zoveel kwart heliumkernen, als het massagetal aangeeft. Links He, rechts U.

de zwaarste elementen het massadefect toeneemt, naarmate de kernen lichter zijn (fig. 25). Dit laatste is in overeenstemming met de radioactiviteit der zwaarste elementen: door afsplitsing van massa's (de α -stralen) kan er energie beschikbaar komen. Daartegenover moet bij de lichte elementen verwacht worden, dat er energie vrijkomt bij vermeerdering van massa, d. i. wanneer men er in slaagt het contact van verschillende kernen zo innig te maken, dat zij tot blijvende vereniging komen.

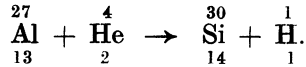
V. Kernreacties.

Wij zullen enkele voorbeelden nagaan van wat er gevonden is bij de beschieting van lichte elementen met α -stralen, met protonen, met deuterons, dat zijn de kernen van zware-waterstof atomen (de isotoop met atoomgewicht twee), en met neutronen.

Van hetgeen er gebeurt bij de *beschieting met α -stralen* hebben wij reeds enkele voorbeelden gezien. De stikstofkernen kunnen protonen emitteren en overgaan tot zuurstofkernen:



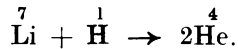
Met uitzondering van lithium, beryllium, koolstof en zuurstof zenden alle elementen lichter dan calcium onder deze omstandigheden protonen uit. Wij stonden reeds stil bij de reactie met de aluminiumkernen:



Een groot verschil tusschen de twee genoemde reacties is, dat in het geval van aluminium de protonen met verschillende energieën de kern kunnen verlaten. Deze laatste blijft dus achter in verschillende staten van gespannenheid, in verschillende bewegingswijzen, en men heeft te verwachten, dat daartussen ook overgangen zullen plaats grijpen met uitzending van γ -straling uit de kern.

Er zijn enkele overwegingen, die doen verwachten, dat met *protonen* op de kernen kan worden ingewerkt. Hun lading is de helft van die van α -deeltjes, zodat het minder arbeid kost om ze dichter bij de kernen te krijgen. Bovendien is het massadefect voor protonen negatief, de massa is groter dan de gemiddelde massa per eenheid in enig ander element, zodat men mag vermoeden, dat er energie vrij kan komen wanneer het proton bij een andere kern wordt ingelijfd. Dergelijke argumenten leidden tot de constructie van hoge-spanningstoestellen om protonen, afkomstig uit een ontladingsbuis, de nodige versnelling te geven om ze met grote energie op verschillende elementen af te zenden.

Het eerste succes hiermede behaalden Cockcroft en Walton¹⁾, die den protonenbundel richtten op een schijfje, met lithiumatomen bedekt, dat zich in het uiteinde van de spanningsbuis bevond in de nabijheid van dunne mica-vensters. Zij kregen een vloed van α -deeltjes. Het lag voor de hand te vermoeden, dat er een reactie plaats greep:



Wat echter de isotoop Li 6 onder die omstandigheden leverde, was niet zonder meer dadelijk te zeggen. Wij komen daarop terug maar kunnen wel zeggen dat, indien de lithium- en de waterstofkern samen een massaklomp vormen, die vervolgens in twee gelijke helften uiteenspat, de mechanische wet van actie en reactie, van het behoud van hoeveelheid van beweging, vereist dat de twee α -deeltjes in lijnrecht tegengestelde richtingen vliegen.

Met grote kunstvaardigheid hebben Kirchner²⁾, en kort daarop Dee en Walton³⁾, de twee α -deeltjes in een Wilson-camera gefotografeerd. Het uiteinde van de hoge-spanningsbuis waarin de schijf met lithiumpreparaat zat, werd ingebouwd in de expansieruimte der camera, en de α -stralen konden door de mica-vensters in den verzadigden damp vliegen.

Inderdaad ziet men paarsgewijs de sporen optreden, indien er niet zóveel tegelijk zijn, dat er geen bepaalde toegevoegdheid zichtbaar is. Heel vaak vormen de twee sporen toch nog een flauwe hoek met elkander, dat is te zeggen bijna, maar nog niet een gestrekte hoek. Dit valt te verklaren, indien men bedenkt, dat het invallende proton een zekere hoeveelheid van beweging medebrengt, die zich ook nog na het proces manifesteert in een naar voren gerichte resultante van de twee impulsvectoren der α -deeltjes. Indien deze verklaring juist is, dan zou daaruit volgen, dat het splitsingsproces zó snel plaats grijpt, dat onderdehand geen wisselwerking met de andere atomen van de lithiumdragende schijf mogelijk is, waarbij hoeveelheid van beweging zou worden afgegeven.

¹⁾ J. D. Cockcroft & E. T. S. Walton, Proc. Roy. Soc. A 137, 229, 1932.

²⁾ F. Kirchner, Die Naturwissenschaften, 21, 473, 1933.

³⁾ P. I. Dee & E. T. S. Walton, Proc. Roy. Soc. A 141, 733, 1933.

Rutherford, Oliphant en Kinsey¹⁾ konden de α -deeltjes opvangen in een teller, en de aantallen registreren.

Hun resultaat was, dat er drieërlei α -deeltjes werden gevormd. Eén groep had de dracht van 8.3 cm, twee andere groepen hadden dracht (fig. 16) van resp. 11.5 mm en 6.5 mm.

Dit is later opgehelderd, toen het Oliphant met Shire en Crowther²⁾ gelukt

was om, door de splitsing van kanaalstralen van Li6- en Li7-ionen schijven te krijgen met alléén Li 7 of alléén Li 6.

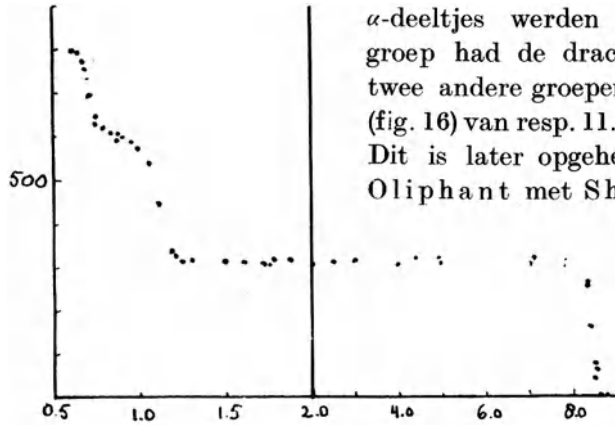


Fig. 16. Drieërlei dracht van de α -deeltjes uit met protonen beschoten lithium. De aantallen telbare deeltjes (ordinaat) als functie van cm doorlopen weg (abscis)

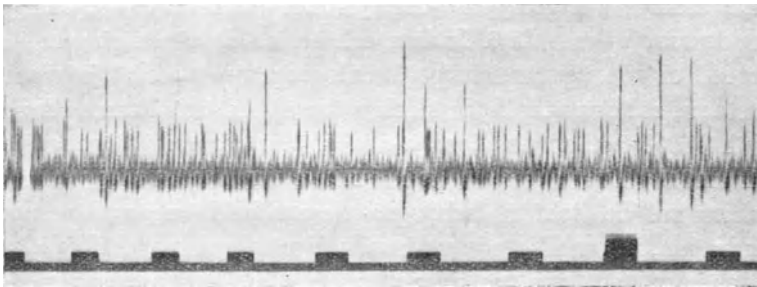


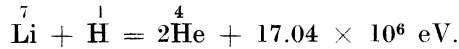
Fig. 27. Tel-oscillogram van de 8.31 cm α -deeltjes uit Li 7, die de kleinere uitslagen teweegbrachten. (Oliphant)

Bij de reactie van protonen op Li 7 verkregen zij uitsluitend α -deeltjes van 8.31 ± 0.03 cm dracht. Trekt men van de kinetische energie der α -deeltjes, die hieraan beantwoordt, af de energie

¹⁾ M. L. E. Oliphant, B. B. Kinsey and Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. A **141**, 722, 1933.

²⁾ M. L. E. Oliphant, E. S. Shire, B. M. Crowther, Proc. Roy. Soc. A **146**, 922, 1934.

van 187 000 eV die de protonen hadden, dan is er een afgifte van 17.04 ± 0.06 miljoen eV. De kernreactie luidt nu:



Indien men de energie tot massa herleidt, kan men, de H- en de He-massa's bekend zijnde, voor lithium uit de vergelijking een massa 7.0147 ± 0.00016 vinden. Dit valt binnen de grens der nauwkeurigheid samen met de uit de massaspectrograafmetingen bekende.

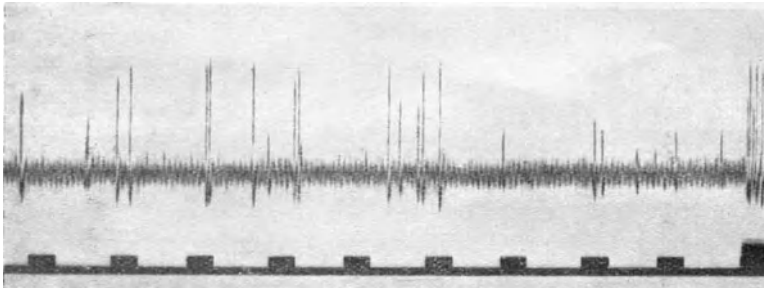


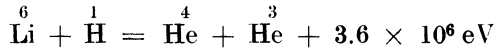
Fig. 28. Tel-oscillogram van de 11.5 mm- α -deeltjes uit Li 6 (Oliphant)

De andere twee groepen α -deeltjes moet men nu wel toeschrijven aan de reactie met Li 6. Indien echter, na de vereniging met het proton, uit de zevenwichtige kernklomp twee α -deeltjes moeten ontstaan, zal een van beide slechts een massa drie kunnen krijgen. Bij het splijten zullen deze α -deeltjes in lijnrecht tegengestelde richtingen vliegen, met gelijke hoeveelheid van beweging, en daarom zal de lichtere helft grotere snelheid en grotere energie wegdragen, in omgekeerde verhouding tot de massa's. Het lichtere α -deeltje zal een grotere dracht hebben dan het zwaardere. Dat verklaart hetgeen gevonden was: twee even sterke groepen met verschillende dracht van 6.5 en 11.5 mm. Het is De e ¹⁾ gelukt om de schijf met Li 6 in de Wilsoncamera te zetten, en de protonen daarin te schieten. Uit een diffuse nevel, door de protonen veroorzaakt, ziet men op een foto twee tegengestelde en van lengte ongelijke banen van α -deeltjes te voorschijn komen.

De dracht van 11.5 mm kon nauwkeurig bepaald worden, de andere was daartoe te kort. De energie, die daarbij past, is $\frac{4}{7}$ van de kinetische energie van beide α -deeltjes te zamen. De totale

¹⁾ P. I. De e, Nature, 134, 819, 1934; Proc. roy. Soc. A 148, 623, 1935.

kinetische energie, die vrij kwam bedroeg 3.6 ± 0.1 miljoen eV. Uit de vergelijking



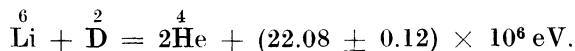
krijgt men, alles in massamaat metende, voor de massa van de nieuwe heliumisotoop:

$${}^3\text{He} = 3.0163,$$

een nieuw resultaat, dat wij terloops reeds in de tabel van blz. 89 opnamen.

In het toestel van Rutherford en Oliphant werd de bundel van protonenstralen door een magnetisch veld geleid naar de schijf met lithium. In dezelfde buis werd ook de zware waterstofisotoop gebracht, en daaruit kwamen *diplonstralen*, dat zijn enkelvoudig geladen kernen, dus waterstofkernen, met dubbele massa. Het zal duidelijk zijn dat deze, na het doorlopen van een even groot spanningsverschil als de protonen, dezelfde energie, maar een $\sqrt{2}$ maal kleinere snelheid zullen hebben. De kracht, nodig om ze in een cirkel met bepaalde straal te dwingen, is evenredig met de energie. Maakt men het magneetveld $\sqrt{2}$ maal sterker, dan zal de kracht op de langzamere diplons evengroot worden als voorheen op de protonen. Dan doorlopen de diplons de baan, die te voren de protonen doorliepen, en dan wordt het zelfde toestel gebruikt om dezelfde schijf te beschieten met diplons.

Bij de beschieting van $\text{Li } 6$ met diplons verwacht men weder de vorming van twee α -deeltjes uit den $(6 + 2)$ -wichtigen kernklomp. Volgens Oliphant is de dracht 12.6 cm, en de energie der beide α -deeltjes 22.08 miljoen eV, en de reactie zou luiden



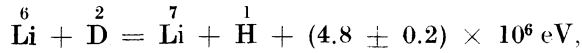
Stelt men deze vergelijking op de proef, dan krijgt men links een massa $6.0145 + 2.01363 = 8.0281$.

Rechts komt er $8.00432 + 0.0235 = 8.02782$.

Het saldo der balans bedraagt niet meer dan, in energiemaat, 300 kilo-elektronvolt.

Walton en Cockcroft hebben echter ook emissie waar-

genomen van protons, met een dracht van 30.5 cm. Dit duidt op een ander proces:



waarbij de zware lithiumisotoop gevormd wordt. Hier geeft de rechterzijde een massasom van $7.0146 + 1.00778 + 0.00513 = 8.0275$.

Hier is nu rechts een energie tekort van 550 kilo-elektronvolt.

Dit verschil valt wel binnen de speling der meetfouten, maar geheel weg te cijferen is het niet.

Het wordt toegeschreven aan de mogelijkheid, dat de dracht in mica, zoals die hier gemeten werd, voor de snelle protonen niet zuiver evenredig is met de dracht in lucht, bij de verschillende energieën, en dat eigenlijk de dracht in lucht

(waaraan de energie ontleend wordt) groter is dan 30.5 cm.

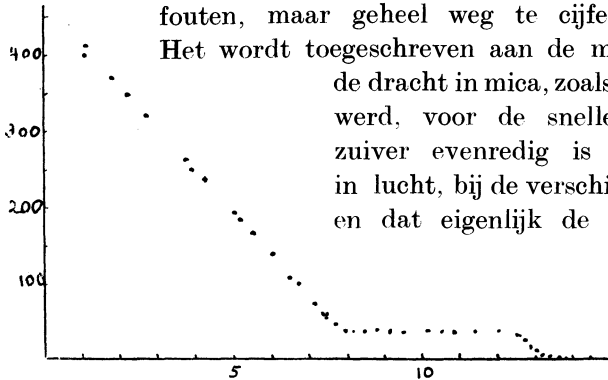
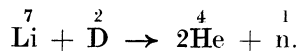


Fig. 29. Telling van α -deeltjes uit Li 6 en Li 7, beschoten met deplons, op verschillende afstand van de bron. Continu-heterogene groep uit Li 7 en snellere, homogene groep uit Li 6. (Rutherford c.s.)

Ingewikkelder is de reactie van Li 7 met

de deplons. O l i p h a n t, K i n s e y en R u t h e r f o r d ¹⁾ vonden, dat er α -deeltjes waren van allerhande dracht, tot een maximale van 7.6 tot 7.8 cm. Aan de andere kant hadden C r a n e, L a u r i t s e n en S o l t a n ²⁾ gevonden, dat er onder deze omstandigheden neutronen werden geëmitteerd. Het is zeer aannemelijk, dat de reactie verloopt:



Indien een negenwichtige kernklomp in drieën gaat, is het volstrekt niet zeker, met welke hoeveelheden van beweging de

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ H. R. Crane, C. C. Lauritsen, A. Soltan, Phys. Rev. 44, 692, 1933.

deelen uit elkaar gaan. Slechts staat vast, dat de som daarvan nul moet zijn. Er valt dus ook niets te zeggen over de energieën der deeltjes: vandaar de continue verdeling van de drachten der α -deeltjes. Hoogstens kunnen wij ons afvragen: onder welke omstandigheden zal de kinetische energie van een α -deeltje zo groot mogelijk zijn? Stel zijn massa m , snelheid V , en stel voor het andere α -deeltje en voor het neutron de massa's en snelheden m , n , v en w , dan zal moeten zijn $-mV = mv + nw$.

De energie van het ene α -deeltje zal zijn:

$$\frac{1}{2m} (mV)^2,$$

en die van de andere deeltjes samen:

$$\frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} nw^2 = \frac{1}{2(m+n)} (mv + nw)^2 + \frac{mn}{2(m+n)} (v-w)^2.$$

Deze vergelijkingen gelden ook, wanneer v en w als vectoren worden opgevat. De energieportie van het ene deeltje zal zo sterk mogelijk overwegen, wanneer $v = w$ is, en het dus in een geval verkeert, alsof de twee andere deeltjes er te zamen één vormden. In dat geval zal de kinetische energie van dat α -deeltje $(m+n)/(2m+n)$, dat is $5/9$ van de totale energie zijn. Gesteld dat dit de α -deeltjes zijn van de langste aangetroffen dracht, dan zou de totale energie zijn 14.60 miljoen eV, maar zij kan wel meer zijn.

Hoe het zij, men kan met deze waarde uitrekenen een bovenste grens voor de massa van het neutron, als men zet

$${}^7_3\text{Li} + {}^2_1\text{D} > 2{}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n} + 14.6 \times 10^6 \text{ eV}.$$

De massa van het neutron moet dan kleiner zijn dan 1.0084.

Merkwaardig zijn de reacties, die plaatsgrijpen wanneer men *diplons* met *diplons* beschiet. In zekere mate zullen bij alle proeven met zware waterstof in de buis de D-atomen zich afzetten op de schietschijf, en door Lawrence¹⁾ waren in deze gevallen ook reeds opgemerkt protonen van ongeveer 14 cm dracht. De juiste interpretatie werd gegeven door Oliphant, Harteck en Rutherford²⁾. Door een weinig gewoon ammoniumsulfaat

¹⁾ Lawrence, Phys. Rev. **44**, 56, 1933.

²⁾ M. L. E. Oliphant, P. Harteck and Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. A **144**, 692, 1934.

op te lossen in zwaar water, kregen zij onmiddellijk atoomverwisseling van $(NH_4)_2SO_4$ tot $(ND_4)_2SO_4$. Desgelijks konden zij in phosphorzuur, H_3PO_4 , de gewone waterstofatomen vervangen, en oplossing van D_3PO_4 krijgen. Zij lieten deze verbinding op de schietschijf indampen, en konden dus diplons-atomen met diplons beschieten.

In de opgewekte protonen bleken er twee even sterke groepen te zijn, met respectievelijk 1.6 cm en 14.3 cm dracht. Dat de groepen even sterk zijn, pleit ervoor, dat zij bij eenzelfde proces ontstaan. Dat de deeltjes van beide groepen even sterke lading

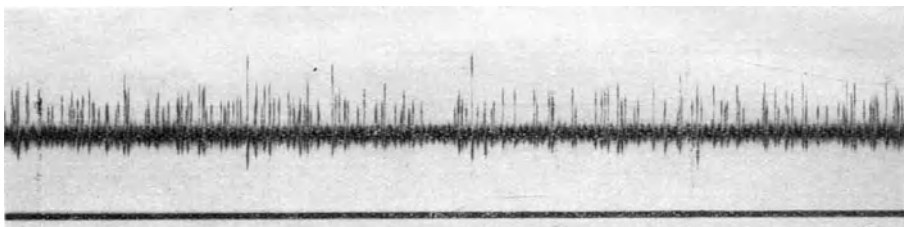
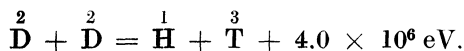


Fig. 30. Tel-oscillogram van de snelle protonen uit met diplons beschoten diplons. (Rutherford e.s.)

dragen, blijkt uit de grootte van de individuele uitslagen van het teloscillogram, dat is uit de teweeggebrachte ionisatie, aan het einde van de dracht. Maar het verschil in dracht betekent verschil van kinetische energie. Dan moeten de massa's ook verschillend zijn. De vierwichtige klomp $D + D$ zou wel uiteengespat kunnen zijn in een gewone waterstofkern en in de kern van een nieuwe, driewichtige waterisotoop: een triplon. Is dit het geval, dan is de kinetische energie, 3.0×10^6 eV, van het proton met 14.3 cm dracht, $\frac{3}{4}$ van de totale vrijkomende, en dus zou de reactievergelijking luiden:



Daaruit kan men de massa van het triplon berekenen:

$$\text{T} = 3.015 \text{ u} \pm 0.000 \text{ u.}$$

De reactie greep reeds plaats, wanneer de aankomende diplons niet meer dan 20000 volt doorlopen hadden. Het gelukte $D e e$ ¹⁾

¹⁾ P. I. D e e, Nature, **133**, 564, 1934; Proc. roy. Soc. A **148**, 623, 1935.

om ook hiervan een opname te maken, waarop men de lijnrecht tegengestelde sporen van ongelijke lengte ziet. De atoommassa voor T is reeds in de lijst op blz. 89 opgenomen.

Echter kan er blijkbaar ook iets anders gebeuren, want tegelijk met de protonen vond O l i p h a n t een rijkelijke productie van neutronen. Dit zou duiden op een splitsing van de vierwichtige kernklomp in driewichtig helium en een neutron. De kinetische

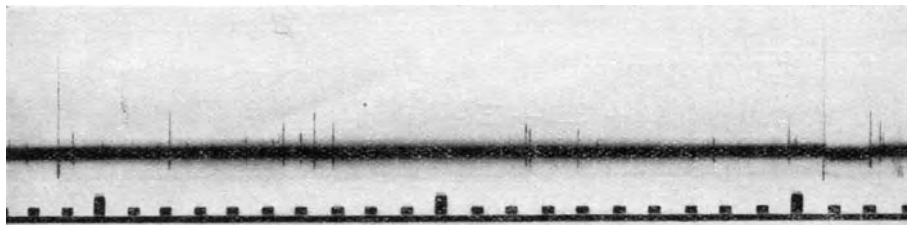
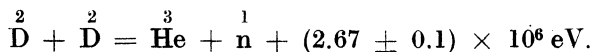


Fig. 32. Tel-oscillogram van heliumkernen voortgestoten door neutronen uit $D + D$ afkomstig. (Rutherford c.s.)

energie van de gevormde neutronen kon indirect worden bepaald. De teller werd gevuld met helium van acht atmosferen druk. Door botsing maken de neutronen α -stralen, die verschillende energie krijgen, en dus een verschillend sterke ionisatiestoot geven, naar gelang de botsing centraler aankomt. De sterkte van de ionisatiestoten kan worden vergeleken met hetgeen teweeggebracht wordt door α -stralen uit polonium, van bekende energie. Langs deze omweg kon men te weten komen, dat de energie der neutronen 2.0 miljoen eV bedroeg. Dit moet, blijkens de verhouding der massa's, $\frac{3}{4}$ zijn van de totale kinetische energie bij het uiteengaan van neutron en driewichtig helium. De reactievergelijking luidt dus:



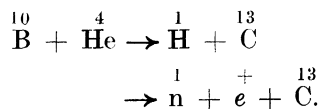
Hieruit, gebruik makende van de uit het proces $\text{Li}^6 + \text{H}^1$ gevonden massa van He^3 , krijgt men voor het neutron wederom een massabepaling:

$$n = 1.008 \text{ l.}$$

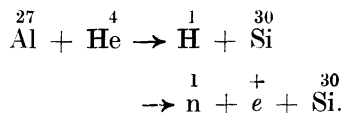
Deze waarde is niet in strijd met hetgeen wij te voren omtrent de massa van de neutronen gevonden hadden.

Een andere manier om die massa te bepalen is aangegeven

geworden door Curie en Joliot¹⁾. Zij merkten op, dat bij beschieting van borium met α -stralen er protonenemissie kon zijn, maar ook een emissie van neutronen en van positieve elektronen. Zij schreven dit proces toe aan de isotoop B 10:



Desgelijks vonden zij twee reactiemogelijkheden der α -deeltjes met aluminiumkernen:



Indien men nu de kinetische energieën meten kan der kernbrokken, die uit de reactie te voorschijn komen, dan kan men, uit de massa's van het proton en van het positron met het energie-saldo de *neutronenmassa* vinden. Uit de boriumreacties vinden de Joliot's de massa 1.0098, uit de aluminiumreacties vinden zij 1.0092. Zij achten de eerste waarde betrouwbaarder.

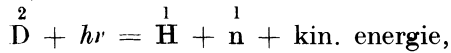
Tussen deze waarden en de vorige is het verschil tamelijk groot. Hier moet nog opheldering gebracht worden door toekomstig onderzoek, met verbeterde, of misschien met nieuwe methoden. De vraag rijst, of bij deze processen niet met γ -stralen energie is uitgestraald, bij de vorming van het neutron.

Een nieuwe methode ter bepaling van de massa van het neutron is door Chadwick en Goldhaber²⁾ toegepast. Een ionisatievat, waarin de ionisatiestoten konden worden geregistreerd, een telvat, vulden zij met een waterstofmengsel, dat voor 95% de zware isotoop bevatte. Deze gasmassa stelden zij bloot aan de harde γ -stralen van thorium C en van radium C.

De γ -stralen van ThC hebben een energie van 2.62 miljoen, die van RaC hebben een energie van 1.8 miljoen electronvolt. Bij de thoriumstralen registreerden zij geregeld ionisatiestoten, bij de radiumstralen slechts zeer sporadisch. Hun interpretatie is, dat de thoriumstralen in staat waren de diplons te ontleden:

¹⁾ I. Curie and F. Joliot, Nature, **133**, 721, 1934.

²⁾ J. Chadwick and M. Goldhaber, Nature, **134**, 237, 1934.



en dat de zachtere radiumstralen daartoe niet in staat waren. Is het nu mogelijk iets te weten te komen van de kinetische energie der splitsingsproducten? Aangezien protonen en neutronen bijna gelijke massa hebben, zullen zij bij de vaneenrijting evenveel kinetische energie medekrijgen. De neutronen zullen niet, of amper ioniseren. De grootte van de ionisatiestoten kwam overeen met de werking van protonen met 250 000 eV energie. Het dubbele hiervan stellen zij gelijk aan de gezochte kinetische energie. Dan volgt voor de neutronenmassa de vergelijking:

$$\begin{aligned} n &= \text{D} - \text{H} + h\nu - \text{kin. energie} = \text{D} - \text{H} + (2.62 - 0.5)10^6 \text{ eV} \\ &= 2.013 \ 6 - 1.007 \ 8 + 0.002 \ 3 \\ &= 1.008 \ 1 \end{aligned}$$

Deze waarde komt zeer goed overeen met de enkele uit andere atoomprocessen gevondene (blz. 97 en 99).

De processen, die plaats grijpen door beschieting met *neutronen*, moeten worden bestudeerd in de Wilsoncamera. De neutronen hebben zo groot doordringend vermogen, dat het niet goed mogelijk is, de producten van een proces in een ionisatieteller te leiden zonder tevens de neutronen zelf ook binnen te krijgen. In de Wilsoncamera ziet men de neutronen zelf niet, maar wel de gevolgen van de beschieting.

Lise Meitner heeft in de eerste plaats met de Wilsoncamera de enkelvoudige banen bestudeerd van de atoomkernen, die door de neutronen werden weggestoten¹⁾. Daarbij kreeg zij ook te zien gepaarde banen, uit één punt beginnende, die geredelijk geïnterpreteerd konden worden als banen van twee splitsingsproducten van een kernreactie. Reeds Feather²⁾ en Harkins³⁾ hadden zulke opnamen verkregen. Men kan bij die opnamen de vraag stellen, of bij de kernreactie het neutron is opgenomen, of dat het slechts door een botsing de kern heeft stukgeslagen. Een kenmerk om dit te beoordelen levert de overweging, dat, indien het neutron in de reactie opgegaan is, zijn hoeveelheid van beweging teruggevonden moet worden in de reactieproducten. Zonder de

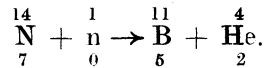
¹⁾ L. Meitner, Philipp, Zs. f. Phys. 87, 484, 1934.

²⁾ N. Feather, Proc. Roy. Soc. A 136, 709, 1934.

³⁾ W. D. Harkins, D. M. Gans, H. W. Newson, Phys. Rev. 44, 529, 1933.

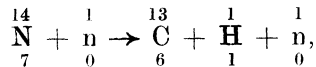
snelheid van het neutron op het oogenblik van botsing te kennen weet men toch de richting, uit de plaats van oorsprong der neutronen en de plaats van het kernproces. Deze richting moet met de twee richtingen van de reactieproducten in een plat vlak liggen, anders kan zij niet de resultante bevatten van de twee impulsvectoren der producten. Meestal constateert men die coplanariteit der drie richtingen. Zijn deze niet coplanair, dan kan het neutron niet opgegaan zijn in de reactie, dan kan het slechts de kern hebben stukgeslagen.

Meestal ziet men een uitzending van een α -straal na de opneming van het neutron, zoo bij stikstof:



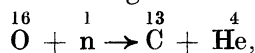
Men zou ook kunnen hebben een afsplitsing van een proton

Fig. 32. Neutronreactie op stikstofkern. B naar links, He naar rechts. (Feather)

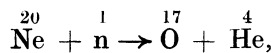


maar de andere soort reacties komt vaker voor. De ruil van een zwaar α -deeltje tegen de opneming van een licht neutron betekent de *afbraak* der kernen. Heeft men twee stereoscopische opnamen, dan kan men door meting van de lengten van de banen de snelheden leren kennen, en een meting van de hoeken levert de gegevens om te besluiten of men inderdaad de splitsing in $\text{B}^{11} + \text{He}^4$ heeft. Vergeleken bij de snelheid van hun zwaartepunt moeten de scheidende partners B en He relatieve snelheden vertonen omgekeerd evenredig met hun massa's.

Tot de studie van deze processen lenen zich uitsluitend kernen die in gasvormige verbindingen kunnen verkregen worden. Men heeft zuurstof zien reageren:



en neon:



en ook koolstof en fluor. Het rijkst aan koolstof is acetyleen, C_2H_2 , dat men in de camera gebruiken kan:

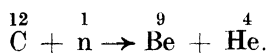
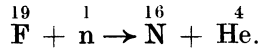


Fig. 33. Neutronreactie op zuurstof (Meitner).

Dit is het omgekeerde van het proces, waarbij uit beryllium door polonium- α -stralen neutronen gevormd worden.

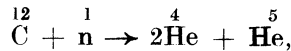
Fluor mag slechts als niet-actieve verbinding toegelaten worden. Feather kon daartoe beschikken over een hoeveelheid tetrafluorkoolstof, CF_4 , en de reactie vertoonde zich:



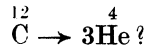
Hier treedt een onbekende isotoop van stikstof op. Op grond van later te vermelden bijzonderheden neemt men aan, dat deze stikstofkern onder uitzending van een β -straal overgaat in een zuurstofkern.

Eén foto van Feather is bijzonder merkwaardig, omdat men daarop ziet hoe een koolstof-atoomkern in drieën uiteen spat¹⁾. Hier is een dilemma.

Moet men aannemen de reactie



of moet men geloven aan



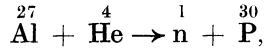
De vraag is te beantwoorden, wanneer men scherp controleren kan, bij welke van de beide onderstellingen de wet van behoud van impuls bewaarheid wordt. Ongelukkigerwijze levert de meting geen ondubbelzinnig antwoord. In beide gevallen is er een afwijking tussen de richting van de resulterende impuls en de oorspronkelijke richting van het neutron, een afwijking, die nog verenigbaar is met de graad van experimentele nauwkeurigheid. De auteurs geloven, dat er voor het tweede alternatief iets meer te zeggen valt.

¹⁾ J. Chadwick, N. Feather and W. T. Davies, Proc. Camb. Phil. Soc. **30**, 357, 1934.

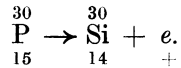
VI. Radioactiviteit van lichte elementen.

Tot slot willen wij nog terugkomen op de ontdekking van C u r i e en J o l i o t, die ter sprake is gekomen bij de massa der neutronen, deze nl. dat beschieting van aluminium met α -stralen behalve tot emissie van protonen ook leiden kon tot emissie van neutronen, en van positieve elektronen. Hieraan heeft zich namelijk nog een belangrijke ontdekking vastgeknoopt ¹⁾.

De emissie van positieve elektronen, merkten zij op, hield nog enige tijd aan nadat het polonium, de bron der α -stralen, verwijderd was. De positieve elektronen worden door ionisatie-tellers, G e i g e r-tellers, geteld. Of ook de neutronen-emissie nog enige tijd aanhoudt na het wegnemen van het polonium zou moeilijker te constateren zijn, daar men deze slechts door hun secundair effect in een Wilson-camera goed vast kan stellen. De opvatting, die in straks te noemen contrôle steun vindt, is deze, dat er eerst onder neutronuitzending gevormd wordt een isotoop van fosfor:

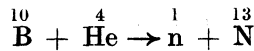


welk fosforisotoop instabiel zou zijn, en onder uitzending van een positron zou kunnen overgaan in een stabiele silicium-isotoop:

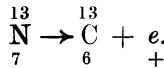


In deze fosforisotoop heeft men dus een *nieuwe radioactieve kern* te zien. De J o l i o t's spreken van radiofosfor. Zij bepaalden de verhalvingstijd en vonden daarvoor 3 min 15 sec. In overeenstemming daarmee vonden zij, dat de electronen-emissie niet aanstonds op volle sterkte was bij de bestraling met polonium- α -stralen. Aanvankelijk hoopt zich wat radiofosfor op, totdat er per sec evenveel in silicium overgaat als er nieuw gevormd wordt.

Hetzelfde vindt plaats wanneer borium bestraald wordt, en wel de isotoop B^{10}

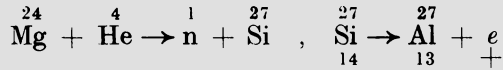


en vervolgens



¹⁾ I. Curie et F. Joliot, Journ. d. Phys. 5, 153, 1934.

Deze radiostikstof, het instabiele N^{13} , vertoont een verhalvingstijd van 14 minuten. Ook magnesium vertoont deze verandering door de bestraling. Men krijgt zowel negatieve elektronen als positronen. Deze worden toegeschreven aan de twee isotopen Mg^{24} en Mg^{25} . De positronen komen uit Mg^{24} volgens het schema :



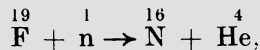
en het radiosilicium heeft een verhalvingstijd van 8 minuten.

De gissing van deze reacties kon met chemische middelen tot zekerheid verheven worden.

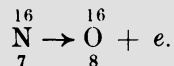
Borium vormt met stikstof de verbinding boriumnitride, BN. Met hete natronloog wordt dit ontleed en men krijgt ammoniak. Is het boriumnitride te voren bestraald, dan komen de radiostikstofatomen op gelijke voet met de andere stikstofatomen, en bij de loogbehandeling vliegt de radioactiviteit met het ammoniak mede.

Desgelijks hebben de J o l i o t's een bestraald blaadje aluminium in zoutzuur opgelost. Het overblijvende aluminiumzout is niet meer actief, maar met de ontwijkende waterstof gaat de fosforwaterstof mede, die de activiteit draagt. Lost men het bestraalde aluminium op in koningswater, dan wordt de fosfor geoxydeerd. Toevoeging van wat natriumfosfaat, en precipitatie van de fosfaationen met zirconium doet daarmede de activiteit neerslaan.

De radioactiviteit van nieuwgevormde elementen opent een heel nieuw gebied. Wij zullen ons daarin niet meer kunnen begeven. F e r m i heeft door neutronenbestraling nieuwe radioactieve isotopen van bestaande elementen kunnen verkrijgen en aantonen. Een voorbeeld daarvan kwamen wij tegen bij de reactie :



waarbij de stikstofisotoop radioactief is, en β -stralen uitzenden kan :



Deze activiteit werd door F e r m i¹⁾ gevonden bij calciumfluoride CaF_2 , na bestraling met neutronen uit een poloniumberylliumpreparaat. De verhalvingstijd was 10 seconden.

¹⁾ E. F e r m i, Nature, 134, 177, 1934.

De radioactiviteit der zware elementen, bijna veertig jaren geleden ontdekt, heeft ons de begrippen en kennis bijgebracht, die ons thans geleid hebben tot de radioactiviteit van lichte elementen, nadat die nieuw gevormd zijn door kernreacties.

Het geloof aan onveranderlijkheid der elementen moest prijs worden gegeven in het aangezicht der radioactiviteit. Destijds was het alleen de natuur, die sua sponte kernmutaties te zien gaf. Thans is het gelukt ook met menselijke kunst die mutaties te doen plaats hebben.

Het geloof der pessimisten aan de onverbeterlijkheid van het bestaande kan althans in een onveranderlijkheid der elementen geen geldigheidsreden meer vinden.
