

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 20.

1. *Magnetische und dilatometrische Untersuchung der Umwandlungen Heuslerscher ferromagnetisierbarer Manganlegierungen¹⁾; von E. Take.*

I. Einleitung.

Zunächst werde ich mit kurzen Worten auf die Natur der Bronzen eingehen, welche Hr. Heusler durch Legieren des 30 proz. Mangankupfers des Handels mit verschiedenen Mengen Aluminium herstellte. Magnetometrische Untersuchungen²⁾ dieser Legierungen ergaben, daß dieselben trotz der äußerst geringen Magnetisierbarkeit³⁾ der Bestandteile zum Teil eine

1) Vorläufige Mitteilungen in der Sitz. d. Gesellsch. zur Beförderung d. ges. Naturw. zu Marburg v. 13. August 1904; Sitzungsber. (3) 14. p. 35—49. 1905 und in der Sitzung d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. vom 3. März 1905; Verh. 7. p. 133—145. 1905. Ausführliche Publikation in den Schriften der Marburger Gesellsch. (4) 15. p. 299 ff. 1906. Marburg, N. G. Elwert.

2) Über die ferromagnetischen Eigenschaften von Legierungen unmagnetischer Metalle. Von Fr. Heusler und — unter Mitwirkung von F. Richarz — von W. Starck und E. Haupt, Schriften d. Gesellsch. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg (5) 13. p. 237—300. 1904. Marburg. N. G. Elwert; Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 5. p. 219—232. 12. Juni 1903; Zeitschr. f. angew. Chemie 1904. p. 260.

3) Über die Suszeptibilität von Cu, Al, Mn, Sb, Bi und Sn finden sich in der Litteratur folgende Angaben: Kupfer hat (Dressel, Lehrb. d. Physik, 2. Aufl. p. 680. 1900) die Suszeptibilität $\kappa = -1,27 \cdot 10^{-6}$; für elektrolytisches Kupfer fand Königsberger $\kappa \cdot 10^6 = -0,82$ (A. Winkelmann, Handb. der Physik (1) 5. p. 265. 1905). Für Aluminium ist $\kappa \cdot 10^6 = +1,88$ (A. P. Wills, Phil. Mag. (5) 45. p. 443. 1898). Über die Suszeptibilität des Mangans zeigen die Angaben der verschiedenen Autoren einige Differenzen: nach E. Seckelson (Wied. Ann. 67. p. 37. 1899) ist elektrolytisches Mangan (Bunsen) sehr wenig magnetisierbar. Kürzlich sind im Physikalischen Institut zu Marburg von Hrn. W. Gebhardt verschiedene Manganproben auf ihre Magnetisierbarkeit hin untersucht worden, es ist $\kappa \cdot 10^6$ von der Größenordnung +50. Antimon und Wismut sind diamagnetisierbar; es sind $\kappa \cdot 10^6 = -5,2$ (Ettinghausen) bez. $-ca. 14,5$ (A. Winkelmann, l. c. (1) 5. p. 265 u. 266. 1905). Für die Suszeptibilität des Zinns fand E. Seckelson (Wied. Ann. 66. p. 722. 1898) im Mittel den Wert $\kappa = +0,32 \cdot 10^{-6}$.

Das von Hrn. Heusler verwendete Mangankupfer enthält übrigens noch geringe Spuren Fe. Um die eventuell hierdurch bedingte Magnetisier-

sehr große Suszeptibilität besitzen. Der höchste Sättigungswert der Magnetisierbarkeit ist etwa ein Drittel so groß wie derjenige des magnetisch besten Eisens. Weiter ergab sich, daß zunächst mit wachsendem Aluminiumgehalt die Magnetisierbarkeit zunimmt; für den Fall, daß das Atomverhältnis von Mangan zu Aluminium gleich 1 wird, scheint die Suszeptibilität ihr Maximum zu erreichen und von da ab wieder langsam abzunehmen.

Hr. Heusler stellte auch noch Legierungen her, welche sich von den obigen nur durch einen geringen Bleizusatz unterschieden. Durch letzteren wird die Magnetisierbarkeit nicht unerheblich verstärkt; so ergibt z. B. die bleihaltige Bronze P 10 für ein Feld von 150 absoluten Einheiten eine Induktion \mathfrak{B} gleich etwa $6500 \text{ cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$.

Versuche, durch $\frac{1}{2}$ Legieren des 30 proz. Mangankupfers mit Zinn, Antimon, Wismut¹⁾, Arsen oder Bor ferromagnetisierbare Körper zu erhalten, hatten weniger Erfolg. Die Antimon- und Wismutlegierungen, sowie diejenigen des Arsens und Bors, waren zu schwach magnetisierbar, um einen Vergleich zu ermöglichen; etwas stärker ergab sich die Suszeptibilität der Zinn-Mangan-Kuperverbindungen, der größte Wert der Induktion \mathfrak{B} wurde gleich 1500 absoluten Einheiten für ein Feld von 150 C.G.S. ermittelt. Es scheint hier ein Maximum der Magnetisierbarkeit zu existieren für den Fall, daß das Atomverhältnis von Mangan zu Zinn gleich 3 wird.

Ferner hat Hr. Heusler in Gemeinschaft mit den Herren W. Starck und E. Haupt sehr interessante Resultate über die starke Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften dieser Bronzen von ihrer thermischen Vorgeschichte ermittelt, welche Abhängigkeit insbesondere auch schon für die Hysterese konstatiert²⁾ wurde (p. 273 [37]). Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die ausführliche Publikation³⁾ verwiesen.

barkeit zu ermitteln, wurde Mangankupfer mit *absichtlich hoch* gewähltem Eisengehalt untersucht. Indessen erwies sich selbst ein 1,2 Proz. Eisen enthaltendes Mangankupfer als magnetometrisch unmeßbar (E. Haupt, l. c. p. 261 u. 267). Der Eisengehalt der Heuslerschen Bronzen schwankt um etwa 0,4 Proz. herum.

1) Vgl. Anm. 3, p. 849.

2) Bestätigt von A. Gray (Glasgow), Proc. of the Roy. Soc., Ser. A, 77. Nr. A 516. p. 256. 1906.

3) Vgl. Anm. 2, p. 849.

Diese im Marburger Institut gemachten Beobachtungen sind bestätigt bez. erweitert worden durch die Herren Austen¹⁾, Gumlich²⁾, Wedekind³⁾, Hadfield⁴⁾ und Fleming.⁵⁾

Es bietet nun offenbar ein großes Interesse, die Umwandlungserscheinungen dieser hochinteressanten Legierungen zu studieren, und zwar sowohl die Temperaturen, bei denen eine plötzliche Änderung bez. der Verlust der *ferromagnetischen* Natur dieser Körper erfolgt, wie allgemein diejenigen Punkte, welche sich beim Überschreiten der Trennungslinien zweier Phasen als Umwandlungspunkte zu erkennen geben.

Zur Untersuchung dieser Fragen stellte mir Hr. Heusler bereitwilligst mehrere seiner Legierungen zur Verfügung. Die Umwandlungen derselben habe ich nach *zwei* Methoden untersucht: Zunächst ermittelte ich ihre magnetischen Umwandlungspunkte durch ballistische Messungen mittels Hopkinsonschen Schlußjoches. Gleichzeitig — in *wechselnder* Folge — be-

1) L. Austen, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 6. p. 211. 1904.

2) E. Gumlich, Ann. d. Phys. 16. p. 535—550. 1905.

3) E. Wedekind, Zeitschr. f. Elektrochemie 1905. p. 850; vgl. Heusler, Ber. d. Ges. z. Befördg. d. ges. Naturw. zu Marburg 7. p. 93. 1905.

4) R. A. Hadfield, Chem. News 90. p. 180. 1904; vgl. Chem. Centralbl. 2. p. 1440, 1627. 1904.

5) J. A. Fleming u. R. A. Hadfield, Proc. of the Roy. Soc. 76 A. p. 271. 1905. Hierüber schreibt Hr. Heusler in den Ber. d. Gesellsch. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg 7. p. 98—99. 1905: „Hr. Hadfield, welchem ich auf seinen Wunsch Proben meiner Mangan—Aluminium—Kupfer-Legierungen überlassen hatte, hat dieselben der British Association vorgelegt und neuerdings in Gemeinschaft mit Hrn. J. A. Fleming eigene Versuche an Ringen aus Manganaluminiumkupfer mitgeteilt, die er selbst gegossen hatte. Diese Publikation hat die von Fleming und Hadfield wohl kaum erwartete Folge gehabt, daß in amerikanischen, österreichischen und sogar deutschen Zeitschriften Referate erschienen, in welchen die genannten Autoren als die Entdecker der magnetischen Manganlegierungen bezeichnet — The Electrician 1905; Elektrical World and Engineer (New York) 1. Juli 1905. p. 15; Wiener elektrotechn. Neuigkeitsanzeiger 1905. p. 79, 90 — oder in denen wenigstens (Beibl. 29. p. 967. 1905) nicht erwähnt wird, daß die von Fleming u. Hadfield mitgeteilten Tatsachen nur eine Bestätigung der von meinen Mitarbeitern W. Starck u. E. Haupt ausgeführten Messungen bieten. Zu meinem Bedauern muß ich feststellen, daß die Herren Fleming u. Hadfield meine Abhandlungen nicht zitiert, auch nicht bemerkt haben, daß quantitative Messungen in großem Umfange bereits vorlagen. Es ist also nicht ausschließlich die Schuld der betreffenden Referenten, wenn sie so irreführende Referate verfaßt haben.“

stimmte ich auf Veranlassung von Hrn. F. Richarz in einem Dilatometer den Verlauf der Längenänderungen dieser Bronzen bis zu 300° . Letztere Versuche wurden alsdann noch bis zu Temperaturen von ca. 520° ausgedehnt.

Inzwischen hat auch Hr. Bruce V. Hill¹⁾ Versuche in dieser Richtung angestellt, anscheinend ohne Kenntnis von meiner vorläufigen Veröffentlichung, insbesondere der Stelle p. 145 der Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch., gehabt zu haben. Seine Messungen bestätigen die auch von mir bereits gefundenen Resultate, indessen ist der Rahmen meiner Beobachtungen noch um vieles weiter gezogen als bei den Versuchen des Hrn. Hill.

Ungleich empfindlicher als die dilatometrische ist die *thermo-* *metrische* oder *kalorimetrische* Methode²⁾; ihr verdanken wir auch auf dem Gebiete der Eisen-Kohlenstoffverbindungen unsere eingehendsten Kenntnisse. Es sollen daher auch in dieser Richtung Messungen vorgenommen werden, mit deren Vorbereitungen im physikalischen Institute zu Marburg bereits begonnen ist. Hierbei muß man beachten, daß sich nach *einer* dieser Methoden nicht *alle* Umwandlungserscheinungen unbedingt ergeben müssen, daß nämlich in Gegenden, wo sich ein vollständig normales Verhalten der Dilatation oder des Temperaturanstieges zeigt, dennoch Umwandlungspunkte liegen können. Allgemein könnte man ja zur Bestimmung von Umwandlungspunkten die Abhängigkeit irgend einer Eigenschaft von der Temperatur bei konstantem Drucke bestimmen, indessen kann bei der Umwandlungstemperatur die *anomale* Änderung einer der Eigenschaften ausbleiben, während sie bei allen anderen Eigenschaften noch existiert.³⁾ Es ist also wohl möglich, aus der Betrachtung *einer* Isobare allein einen Umwandlungspunkt nicht zu erkennen.

II. Bestimmung magnetischer Umwandlungspunkte mittels des Hopkinsonschen Schlußjoches.

Im allgemeinen pflegt man die ballistische Bestimmung magnetischer Umwandlungspunkte an Ringen vorzunehmen;

1) Bruce V. Hill, Phys. Rev. (Lancaster, Pa. U. S. A.) **21**, p. 5. 1905.

2) Vgl Teil II meiner Inaug.-Diss.: Historisches und Theoretisches über Umwandlungspunkte, p. 128—130. Marburg 1904.

3) Vgl. R. v. Sahmen u. G. Tammann, Ann. d. Phys. **10**, p. 879. 1903.

da jedoch die Heuslerschen Bronzen in *wechselnder* Folge sowohl ballistisch wie dilatometrisch untersucht werden sollten, so wurden die Proben in Stabform gebracht und die ballistischen Messungen unter Zuhilfenahme eines Hopkinsonschen Schlußjoches ausgeführt.

Bekanntlich erfordert nun dieses Verfahren zur Bestimmung der jeweiligen im Probestabe herrschenden mittleren¹⁾ totalen Feldintensität $\bar{\mathfrak{H}}_{1,t}$ stets in mehr oder minder starkem Maße eine gewisse Korrektur²⁾ (Scherung) $\delta \mathfrak{H}$ gegenüber den Werten der effektiven Feldstärke in der Probe bei der Permeabilität $\mu_1 = 1$, und zwar variiert der Betrag der Scherung — bei konstanter Temperatur — mit der Größe des vorhandenen Kraftlinienflusses, sowie mit der Magnetisierbarkeit des Joches und im allgemeinen auch mit derjenigen der eingespannten Probe. Eine Induktionskurve als Funktion der Temperatur gilt also in diesem Falle für einen konstanten Wert der magnetomotorischen Kraft, nicht aber für einen konstanten Wert der Feldstärke. Indessen läßt sich leicht übersehen, daß trotzdem die Jochmethode *in ihrer speziellen Anwendung zur Bestimmung magnetischer Umwandlungspunkte* gegenüber ballistischen Messungen an Ringen keinen Nachteil bietet; dies gilt a fortiori auch dann, wenn vor den einzelnen ballistischen Aufnahmen keine Entmagnetisierung des Joches vorgenommen wurde. Da ferner für die kritische Temperatur selbst die Scherung des Spulenfeldes im Probestab praktisch gleich Null wird, so beziehen sich auch alle Bestimmungen von Umwandlungspunkten mittels eines

1) Mittelwerte werden im folgenden durch Balken über den Buchstaben bezeichnet.

2) Diese Art der Scherung ist sonst nicht üblich, man pflegt dieselbe an den Werten der *externen* Feldstärke $\bar{\mathfrak{H}}_e$ anzubringen. Indessen sind vom theoretischen Standpunkte aus zwecks Scherung stets die Werte der Intensität $[\bar{\mathfrak{H}}_{1,t}]_{\mu_1=1}$ zu bevorzugen, da diese Größe für einen jeden Wert der magnetomotorischen Kraft M *absolut konstant* bleibt und stets experimentell *genau* ermittelt werden kann, während die externe Feldstärke $\bar{\mathfrak{H}}_e$ als der Quotient aus der magnetomotorischen Kraft M und der *virtuellen* Länge des Probestabes definiert wird (vgl. Beschreibung der du Bois-schen Wage in der Zeitschr. f. Instrumentenk. April-Mai 1900) und somit eine Funktion der Magnetisierbarkeit der eingespannten Probe wird. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die ausführliche Publikation in den Schriften der Marburger Gesellschaft l. c. p. 316. 1906 verwiesen.

Joches — bei *konstanter* magnetomotorischer Kraft M — auf denselben Wert — $[\xi_{1,t}]_{\mu_1=1}$ — der Feldintensität.

Nicht ganz so übersichtlich liegen die Verhältnisse, wenn man auf Grund der Induktionsaufnahmen ($M = \text{Konst.}$) auch einen Rückschluß auf die Änderungen der Magnetisierbarkeit des Probestabes machen will. Es würde hier zu weit führen, auf diese Fragen im einzelnen einzugehen, dagegen habe ich in der Schrift der Marburger Gesellschaft (l. c. 1906. p. 307—329) die theoretischen und experimentellen Verhältnisse der Jochmethode eingehend behandelt. Die dort entwickelten theoretischen Ergebnisse zeigen, daß sich *im allgemeinen* aus ballistischen Jochaufnahmen bei *konstanter* magnetomotorischer Kraft nicht ohne weiteres vergleichende Betrachtungen bezüglich die *quantitativen* Änderungen der Magnetisierbarkeit der Probe anstellen lassen. Es erscheint daher von besonderem Interesse, in dieser Hinsicht die speziellen vorliegenden Jochmessungen zur Bestimmung der Umwandlungserscheinungen Heuslerscher Bronzen zu beleuchten. Zu diesem Zwecke müssen wir zuvor auf die Scherungsfunktion des verwendeten Joches eingehen; die Hauptergebnisse einer diesbezüglichen Untersuchung lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen:

Bei den vorgenommenen Messungen konnte die Abhängigkeit der Scherungsfunktion von der Permeabilität der eingespannten Probe praktisch vernachlässigt werden. Die Magnetisierbarkeit der Bronzen ist nur schwach und der bei den Messungen auftretende Induktionsbereich nur von sehr *geringem* Umfange; infolgedessen variierte die Permeabilität unseres Joches innerhalb sehr enger Grenzen; diese Faktoren wirkten zudem im Sinne *kleiner* Scherungswerte. Ferner wurde eine Entmagnetisierung¹⁾ des Joches vor den einzelnen Messungen

1) Bei den vorliegenden Messungen konnte eine jedcsmalige Entmagnetisierung des Joches *nicht* vorgenommen werden, teils weil in kritischen Gegenden die einzelnen Messungen zu schnell aufeinander folgten, insbesondere aber, weil wir es mit der Untersuchung zum Teil *äußerst labiler* Legierungen zu tun hatten, welche häufig bei einer zweiten Messung schon andere Induktionswerte ergaben als beim ersten Male (vgl. Anm. 1, p. 867). Auch wäre es — für die vergleichenden Messungen bei Zimmertemperatur — nicht möglich gewesen, den Probestab zwecks Entmagnetisierung des Joches so lange zu entfernen, da die geringsten Erschütterungen in gleicher Weise die magnetischen Eigenschaften der Bronze ändern konnten.

nicht vorgenommen. Inwieweit die Magnetisierbarkeit des Joches mit der Temperatur variierte, wurde nicht speziell untersucht; im Hinblick auf die diesbezüglichen Ergebnisse an vielen anderen Eisensorten darf man wohl annehmen, daß innerhalb des benutzten Temperaturintervalles von $20-215^{\circ}\text{C.}$ die Magnetisierbarkeit des Joches sozusagen konstant blieb.

Alle diese Umstände wirkten nun mehr oder weniger günstig auf eine nach Möglichkeit *scharf* fixierte Bestimmung der Umwandlungspunkte hin; zudem gestatten sie, aus den Umwandlungskurven ($M = \text{Konst.}$) für verschiedene und noch besser für dieselben Temperaturen (speziell Zimmertemperatur) einen Rückschluß auf das magnetische Verhalten der Bronze zu machen. Infolge der überaus günstigen Verhältnisse nämlich werden die vergleichenden Jochmessungen bei Zimmertemperatur sehr nahe die quantitativen, prozentualen Änderungen der Magnetisierbarkeit der Bronze darstellen, welche für den Fall resultieren würden, daß die ungescherte Intensität $(\tilde{H}_{1,i})_{\mu_1=1}$ des Spulenfeldes (vgl. p. 853) konstant gehalten würde wie bei ballistischen Aufnahmen an Ringen; andererseits werden auch die ballistischen Jochaufnahmen bei *variierender* Temperatur ein qualitatives und mit einiger Annäherung auch ein quantitatives Bild von den magnetischen Zustandsänderungen der Probe geben. In diesem Sinne hätte es sich noch empfohlen, die Messungen bei einem möglichst großen Werte der Feldintensität vorzunehmen. Da es indessen speziell auf die Bestimmung der Umwandlungspunkte selbst ankam, so wurde in Anlehnung an die bekannten Erscheinungen bei Eisen, Nickel und Kobalt nur ein verhältnismäßig kleiner Wert der Feldstärke (9,6 abs. Einh.) gewählt: Bei jenen Körpern pflegt nämlich der Übergang vom magnetisierbaren in den unmagnetisierbaren Zustand bei *kleinen* Werten der magnetisierenden Kraft plötzlich und sehr schnell vor sich zu gehen; je größer die wirkende Feldintensität, um so schwächer ergibt sich die Fixierung des Umwandlungspunktes [Begriff der „kritischen magnetisierenden Kraft“¹⁾].

Ob und in welcher Weise sich allerdings diese Verhältnisse auch bei den magnetischen Eigenschaften der Aluminium-

1) Vgl. J. A. Ewing, Magn. Induktion in Eisen und verwandten Metallen. Deutsch von L. Holborn u. St. Lindeck 1892. p. 162—165; vgl. ferner p. 62—65 und Fig. 1 meiner Inaug.-Diss. I. c. p. 1904.

Manganbronzen wiederholen, bedarf noch einer Aufklärung durch weitere Versuche bei einer höheren Feldstärke.

Experimentelle Einzelheiten der ballistischen Jochmessungen.

Zur Aufnahme ballistischer Messungen mit variierender Temperatur wurden Joch nebst Spulen in den Innenraum eines doppelwandigen Messingkastens gebracht und mittels einer genügenden Anzahl kräftiger Druckschrauben in demselben eingeschlossen. Zwei Einföhrungsröhren dienten zur Aufnahme des Quecksilberthermometers und der zu den Spulen föhrenden Leitungen. Die Anheizung geschah durch Bunsenbrenner, nachdem der Zwischenraum des doppelwandigen Gefäßes (Abstand der Wände gleich ca. 2 cm) mit Paraffinöl ausgefüllt war. Die Dauer einer Erwärmung von Zimmertemperatur bis 200° C. wurde auf etwa 3 Stunden ausgedehnt: so gelang es, im Innenraum eine sehr gleichmäßige Verteilung der Temperatur herzustellen. Leider war der Anwendung höherer Temperaturen als 215° durch die Konstruktion der Spulen eine Grenze gesetzt, weil sonst eine Verkohlungs der seidenen Drahtumspinnungen begonnen hätte. Während der Erhitzung bez. Abkühlung wurde dann von Zeit zu Zeit (mindestens alle 10°) eine ballistische Messung gemacht und die zugehörige Temperatur abgelesen.

Außer diesen Messungen bei *hohen* Temperaturen wurden an den Bronzen noch Abkühlungsversuche *unterhalb* Zimmertemperatur bis -189° mittels Äther-Kohlensäure bez. flüssiger Luft vorgenommen. Joch nebst Spulen und Toluolthermometer befanden sich hierbei in einem kleinen Messingkasten, der nach oben durch dicke Asbestpappen abgedeckt und in einen etwas größeren Kasten aus ca. 2 cm dickem Eichenholz gestellt wurde. Der Zwischenraum zwischen den beiden Kästen war dann vollständig mit dem Abkühlungsmittel ausgefüllt; hierbei vertrat das Holzgefäß die Stelle einer Dewarschen Flasche und leistete in dieser Hinsicht gute Dienste. Da es stets darauf ankam, eine möglichst *langsame* Abkühlung der Bronzen herbeizuföhren, so wurde der innere Messingkasten noch allseitig mit dicker Asbestpappe ausgefüllt: die Dauer einer Temperaturerniedrigung von + 20 bis - 189° betrug dann etwa 2 Stunden.

Alle Versuchsproben hatten zylindrische Form mit demselben Normalprofil von 6,5 cm Länge und 0,71 cm Durchmesser, also $0,396 \text{ cm}^2$ Querschnitt, und waren für die dilatometrischen Messungen an beiden Enden zu einem Kegel von etwa 80° Öffnungswinkel zugespitzt. Dementsprechend erhielt auch das nahezu quadratisch geformte Schlußjoch¹⁾ zur Einspannung des Probestabes eine zentrale Durchbohrung zweier gegenüberliegenden Arme von 0,71 cm Durchmesser. In diese Öffnung wurde jeder einzelne Stab beim Abdrehen genau eingepaßt. Die auf beiden Seiten überstehenden, freien Teile der Durchbohrung wurden mittels zweier kleinen Schlußstücke aus Jocheisen ausgefüllt; letztere waren den kegelförmigen Enden der Proben möglichst gut angepaßt, zudem wurden sie noch durch eine das Joch umspannende Feder aus Messingblech mit schwachem Drucke an den Probestab gepreßt.

Die Magnetisierungsspule war auf einen Kern aus sozusagen unmagnetisierbarem (magnetometrisch unmeßbarem) Schiefer gewickelt. Sie umfaßte 181 Windungen mit einer mittleren Windungsfläche von $1,96 \text{ cm}^2$; demnach ist die magnetomotorische Kraft der Erregerspule gleich $227, \text{s. I}$ zu setzen, wenn I die in Ampère gemessene Intensität des Erregerstromes bedeutet. Sämtliche ballistische Aufnahmen, welche durch Umkehr der primären Stromrichtung bei einer *konstanten* Stromstärke von 0,150 Amp. erhalten wurden, gelten mithin für eine konstante magnetomotorische Kraft $M = 34,1 \text{ cm}^{1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sek}^{-1}$. Hieraus läßt sich unter Benutzung der Hopkinsonschen Theorie²⁾ mit ziemlicher Annäherung die Größe der ungestörten Intensität $[\bar{\Phi}_1, \iota]_{\mu_1=1}$ des Spulenfeldes ableiten; andererseits gelangt man direkt experimentell zur Kenntnis des *genauen* Wertes, indem man einfach die primäre und sekundäre Spule ins Joch steckt, ohne jedoch einen Stab einzuspannen, und dann durch Kommutieren des Primärstromes Induktionsaufnahmen vornimmt; die Intensität des primären Stromes muß hierbei natürlich ebenso groß gewählt werden, wie bei der ganzen zugehörigen Versuchsreihe, im vorliegenden Falle also

1) Vgl. Fig. 1 in der Marburger Gesellschaftsschrift (l. c.) p. 307. 1906; ferner Zeichnung in: Kohlrausch, Prakt. Physik p. 498. 1905.

2) H. du Bois, Magnetische Kreise, deren Theorie und Anwendung p. 152 ff. 1894.

gleich 0,150 Amp. Aus einer Reihe von Messungen ergab sich so ein sehr guter Mittelwert: $[\bar{S}_1, t]_{\mu_1=1} = 8,58$ abs. Einh. Wir setzen im folgenden $[\bar{S}_1, t]_{\mu_1=1} = 8,6 \text{ cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sek}^{-1}$; es gelten also alle ballistisch bestimmten Umwandlungspunkte Heusler-scher Bronzen für eine Feldintensität von 8,6 absoluten Einheiten.

Unmittelbar über der Magnetisierungsspule lag die auf Vulkanfaser gewickelte Induktionsspule (1000 Windungen). Der von der Erregerspule erzeugte totale Induktionsfluß umfaßt also neben dem Induktionsfluß der Stabprobe noch einen außerhalb des Stabes verlaufenden Kraftlinienfluß. Letzteren pflegt man zuweilen durch besondere Kompensationsspulen aufzuheben (vgl. du Bois'sche Wage); im vorliegenden Falle ist das nicht geschehen, es wurde bei allen ballistischen Messungen der durch die „überschüssige Windungsfläche“ der Erregerspule erzeugte Induktionsfluß als Korrektion in Rechnung gebracht.

III. Dilatometrische Untersuchungen.

Wie oben (p. 851 und 852) bereits angedeutet, wurden die ballistisch untersuchten Bronzen (Normalprofil 6,5 cm Länge und 0,71 cm Durchmesser) gleichzeitig, d. h. in wechselnder Folge, auch dilatometrisch untersucht; die Beobachtungen erstreckten sich hierbei zunächst auf das Temperaturintervall von 20 bis höchstens 300° C., um etwaige den magnetischen Umwandlungen der Bronzen korrespondierende Anomalien der Längendilatation festzustellen. Zur speziellen Untersuchung etwaiger weiterer, oberhalb der magnetischen Umwandlungspunkte gelegenen Strukturumwandlungen wurden die Legierungen nach Beendigung ihrer magnetischen Untersuchung noch bis ca. 520° im Dilatometer erhitzt.

Außer diesen sechs Bronzen, welche alsbald nach ihrem Guß sowohl ballistisch wie dilatometrisch untersucht wurden, standen mir von früheren magnetometrischen Untersuchungen¹⁾ der Herren W. Starck und E. Haupt noch 11 weitere Legierungen zur Verfügung. Auch diese (Länge 50 bez. 60 mm) untersuchte ich nach der dilatometrischen Methode.

1) Vgl. p. 849.

Die Grundzüge der angewandten dilatometrischen Methode lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Untersuchung der Bronzen wurde mittels einer Fühlhebelvorrichtung ausgeführt; hierbei standen die an beiden Enden kegelförmig zugespitzten Stäbe unten auf fester Grundlage, während auf ihrem oberen Ende der Hebel vermittelt eines vertikalen Ansatzstückes ruhte. Die Drehung des Hebels wurde mit Fernrohr und Skala beobachtet.

Der ganze Aufbau des Dilatometers geschah auf einer kleinen Steinkonsole, dabei wurden in Anlehnung an die bei der Juliusschen Aufhängung verwendete Methode noch sämtliche Teile des Dilatometers nebst Fernrohr und Skala auf Unterlagen von Gummi- und Bleiplatten montiert, um eventuell auftretende Erschütterungen nach Möglichkeit abzdämpfen. Die Wirkung war ganz ausgezeichnet, insofern eine Einstellung des Apparates selbst mehrere Tage hindurch so gut wie unverändert blieb; dieselbe wurde indessen mittels eines Normal-Cu-Stabes gegebener Länge auch zuweilen noch kontrolliert. Hierbei muß man in Rücksicht ziehen, daß selbst eine Variation der Zimmertemperatur von nur wenigen Graden bereits eine Verschiebung der Einstellung von eventuell mehreren Skalenteilen erzeugen mußte.

Der Abstand zwischen Skala und Fernrohr war nicht bei allen dilatometrischen Aufnahmen derselbe. Bei Untersuchung der sechs neuen Güsse, — welche also auch gleichzeitig ballistisch behandelt wurden (vgl. p. 858) — betrug der Skalenabstand 713 cm, bei Untersuchung der elf alten Güsse (p. 858) dagegen nur 575 cm. Aus diesen Daten und der Länge des kürzeren Fühlhebels (2,6 cm) ergibt sich somit, daß die Längenänderungen des Probestabes im Verhältnis 548:1 bez. 442:1 an der Skala vergrößert wurden; weiterhin zeigt dann die Rechnung, daß der Längenänderung eines 65 mm langen Probestabes von $\frac{1}{100}$ mm eine Verschiebung im Fernrohr von etwa 7,8 Skalenteilen (mm) entsprach. Hieraus ergibt sich zugleich ein Maßstab für die Grenzen der Beobachtungsmöglichkeit: die Vergrößerung des Fernrohres gestattete, noch die halben Millimeter der Skala abzuschätzen; dies entspricht einer Längenänderung des 65 mm langen Versuchsstabes von etwa $\frac{1}{1550}$ mm.

Eine nach obiger Methode aufgenommene Ausdehnungskurve enthält neben der Dilatation des Probestabes noch die Ausdehnung des ihm zur Unterlage dienenden Messingbodens, sowie des horizontalen und speziell des vertikalen Hebelarmes. Für unseren Zweck, zur Bestimmung von Umwandlungspunkten, ist diese Verunreinigung der Ausdehnungskurve jedoch ohne Belang, da Boden und Hebel aus Messing bestanden, welches seinerseits eine vollständig normale Dilatation ergibt. Will man mit obigem Dilatometer quantitative Messungen machen, so kann man den rein akzessorisch instrumentellen Anteil der Ausdehnungskurven durch Eichung mit einem Normalstab (etwa Kupfer) ermitteln, dessen Ausdehnung seinerseits zuvor nach einer anderen Methode bestimmt wurde. Auf diese Weise lassen sich also sehr leicht die Konstanten des Apparates angeben, welche Ausdehnung des Bodens, Wärmeleitung und Temperaturverteilung des Hebels etc. in sich schließen.

Zum Schluß noch einige Worte über die Art der Anheizung der Spulen. Es lassen sich hier bekanntlich zwei Wege einschlagen: Bei der ersten Methode wird nach jeder einzelnen Änderung des Heizstromes ein vollständig *stationärer* Zustand der Temperatur abgewartet; die Temperatur des Heizraumes wird dann mit der wirklichen mittleren Temperatur des Stabes nahezu gänzlich übereinstimmen. (Korrektion wegen des „herausragenden Fadens“ an den abgelesenen Temperaturwerten!). Dieses Verfahren wurde nur bei drei alten Güssen angewendet. Die sprungweise Änderung der Stromzufuhr wurde dabei so bemessen, daß sich etwa von 50 zu 50° ein stationärer Zustand einstellte. In kritischen Gegenden müßte man dann die Beobachtungspunkte noch näher zusammenrücken; falls also gerade innerhalb eines solchen Intervalles von etwa 50° eine *minimale* Anomalie der Ausdehnung auftreten sollte, so würde sie uns bei dieser Beobachtungsweise mit *stationären* Punkten entgehen.

Speziell zur Bestimmung von Umwandlungspunkten erscheint daher die zweite Methode wesentlich vorteilhafter, bei welcher durch entsprechende Stromänderungen die Temperatur möglichst gleichmäßig und langsam variiert wird, ohne jedesmal einen stationären Zustand abzuwarten. Hierbei kann man Größe und Schnelligkeit bei Vergrößerung bez. Verminderung

der einzelnen Stromzufuhren z. B. durch Versuche mit Cu- und Fe-Stäben von gleichen Dimensionen wie die Probestücke ermitteln; diese Materialien ergeben dann in dem benutzten Temperaturintervall von $20-520^{\circ}$ bei richtiger Anheizung bez. Abkühlung normale, stetige Ausdehnungskurven. Die Hauptschwierigkeit bietet bei dieser Methode die *Schnelligkeit* des Anheizens, da bei zu schnellem Verfahren die Temperatur des Heizraumes und die mittlere Temperatur des Stabes sehr stark differieren werden. Allerdings wird sich in allen Fällen eine gewisse Differenz ergeben, je nachdem die einzelnen Beobachtungspunkte mehr oder minder weit vom stationären Zustand entfernt sind: Mit wachsender Temperatur wird das Thermometer stets einen höheren Wert als die mittlere Stabtemperatur anzeigen; andererseits ergibt dieses Verfahren bei absteigender Temperatur zunächst etwas größere, sehr bald aber etwas zu kleine Werte der Stabtemperatur an. Es kommt dies auch darin zum Ausdruck, daß selbst bei normal sich ausdehnenden Substanzen wie Kupfer und Eisen (Ausdehnung bis 520° *normal*) der auf- und absteigende Zweig der Dilatationskurven nicht zusammenfallen; es macht sich also eine scheinbare Temperaturhysteresis bemerkbar, weshalb an den abgelesenen Temperaturen noch eine geringe Korrektur angebracht werden muß. Dieser Nachteil, den die Methode jedenfalls aufweist, wird indessen andererseits vollständig kompensiert durch die enormen Vorteile, welche sich speziell zur Bestimmung von Umwandlungserscheinungen bieten: es werden hierbei sämtliche Umwandlungen aufgedeckt, bei denen eine eventuell korrespondierende anomale Längenänderung eine Verschiebung der Skalenteile im Fernrohr von nur etwa 1 mm hervorruft, vorausgesetzt, daß die Umwandlung innerhalb eines relativ kurzen Temperaturintervalles vor sich geht. Diese Methode gestattet also, selbst minimale Unregelmäßigkeiten im Laufe der Ausdehnung noch zu konstatieren; es wurden daher nach ihr fast sämtliche Untersuchungen — mit Ausnahme der drei oben bereits angeführten — vorgenommen. Die Geschwindigkeit des Anheizens wurde dabei so bemessen, daß ein Temperaturanstieg von $20-520^{\circ}$ etwa 3 Stunden in Anspruch nahm, nahezu ebensolange dauerte eine Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur. Die ganze Dauer einer

einzigsten Versuchsreihe belief sich somit auf etwa 6 Stunden — während nach dem ersten Verfahren die Einstellung jedes einzelnen stationären Temperaturpunktes etwa 1 Stunde in Anspruch nahm —; es wurden Temperatur- und Skalenstand im allgemeinen von 10 zu 10°, in kritischen Gegenden von 5 zu 5° und manchmal noch häufiger notiert. An den Temperaturen war dann noch eine Korrektur anzubringen, da stationäre Zustände nicht abgewartet wurden, sowie eine weitere Korrektur wegen des „herausragenden Fadens“.

Temperaturkorrekturen.

Bei allen *graphischen* Aufzeichnungen (Figg. 6, 7 und 9) wurden die Temperaturkorrekturen unberücksichtigt gelassen, nur bei *numerischen* Angaben von Umwandlungspunkten wurden dieselben in Rechnung gezogen. Die Größe der Korrektur wegen des *nichtstationären* Verfahrens konnte dann in jedem einzelnen Falle aus den Dilatationsdaten eines gleich dimensionierten Kupferstabes entnommen werden: Bestimmt man nämlich die Ausdehnungskurve eines solchen einmal bei stationären Temperaturpunkten, ein anderes Mal nach der *nichtstationären* Methode, so ergeben die Scherungswerte der stationären Kurve in bezug auf die *nichtstationäre* Kurve direkt die Größe der jeweiligen Temperaturkorrektur für die nach der *nichtstationären* Methode erhaltenen Beobachtungsdaten. Man wird nun vermuten, daß die Temperaturkorrekturen verschieden ausfallen müssen je nach dem Material, aus dessen Dilatationsaufnahmen dieselben ermittelt werden, da ja die Ausdehnungskurve bei *nichtstationärem* Verfahren zu der Wärmeleitfähigkeit und spezifischen Wärme des betreffenden Stabes in enger Beziehung steht. Praktisch hat sich indessen z. B. bei Versuchen an Kupfer- und Eisenstäben kein wesentlicher Unterschied ergeben.

Nach obigem Verfahren wurden daher die *aufsteigenden* Temperaturkorrekturkurven¹⁾ (Fig. 7, Kurve 3 p. 886 und Fig. 9,

1) Die Untersuchung der 65 und der 60 mm langen Proben lag zeitlich sehr weit auseinander, die Art der Anheizung war in beiden Fällen nicht genau dieselbe, wodurch der große Unterschied der Temperaturkorrekturen (Fig. 7, Kurve 3 und Fig. 9, Kurve 3) zu erklären ist.

Andererseits wurde bei den 60 und den 50 mm langen Stäben die

Kurve 3 bez. 6 p. 895) ermittelt, welche Stäbe von 65, 60 bez. 50 mm Länge bei *nichtstationärem* Verfahren gegenüber Aufnahmen mit stationären Temperaturpunkten ergeben. Die Korrektionskurven für *absteigende* Temperaturen wurden *nicht* eingezeichnet, weil diese Werte nur sehr selten Verwendung finden und dann in jedem einzelnen Falle leicht aus den Dilatationskurven des gleich dimensionierten Kupferstabes (Fig. 7, Kurven 1 und 2; ferner Fig. 9, Kurven 1 und 2 bez. 4 und 5) entnommen werden können. Letztere Korrektion für absteigende Temperaturen wird indessen nur dann absolut richtig bestimmt, wenn die Erwärmung des Materials bis zu derselben Temperatur ausgedehnt wurde wie bei dem Vergleichskupferstab.

An den nach obiger Methode korrigierten Temperaturen ist schließlich noch eine Korrektion wegen des „herausragenden Fadens“ anzubringen, welche im Mittel etwa 2 Proz. des jeweiligen Wertes betragen mochte.

IV. Ballistisch-dilatometrische Meßresultate an neuen Aluminium-Manganbronzen.

1. Versuche *oberhalb* Zimmertemperatur bis höchstens 300° C.

Einer Untersuchung nach ballistischer und dilatometrischer Methode wurden die sieben Heuslerschen Legierungen unterworfen, deren Bezeichnung und Zusammensetzung in Tabelle A gegeben ist. Von diesen waren fünf reine Aluminium-Manganbronzen, während die drei anderen: M 8, M 8 und P 6 noch einen kleinen Bleizusatz¹⁾ erhalten hatten. Wie die Analysen zeigen, enthielten allerdings auch von den vier übrigen Güssen drei ganz *minimale* Spuren von Blei, wahrscheinlich als Ver-

Anheizung bez. Abkühlung nahezu in *derselben* Weise vollzogen; trotzdem aber zeigen die 50 mm langen Proben eine bei weitem größere scheinbare Temperaturhysterese und mithin größere Werte der Temperaturkorrekturen (Fig. 9, Kurven 1 und 2 bez. 4 und 5, ferner Kurve 3 bez. 6) als die 60 mm-Stäbe. Der Grund dafür liegt in dem thermischen Verhalten der *sehr verschieden* dimensionierten Messingböden (vgl. Fig. 4 der Marb. Ges.-Schrift p. 333. 1906), deren Anheizung bez. Abkühlung sehr verschiedene Zeit in Anspruch nahm und hierdurch in *verschiedener* Weise die jeweilige scheinbare Temperaturhysterese beeinflusste.

1) Vgl. p. 850.

Tabelle A.

1	2a	2b	2c	2d	2e	3	4	5	6	7
Guß Nr.	Zusammensetzung					Atomver- hältnis ¹⁾ Mn : Al	Maximal möglicher Prozentgehalt an Mn, Al, in Proz.	Überschuß ²⁾ an Mn bez. Al in Proz.	Magnetischer Umwandl.-Punkt direkt ³⁾ nach dem Guß. $\delta = 8,6$ abs. Einh.	Struktur der Bronzen zum Schluß nach den vielen thermischen Behandlungen
	Al	Mn	Cu	Fe	Pb					
M 8	11,8	19,6	68,0	0,4	1,5	3 : 3,66	29,3	2,1 Al	120°	{ feinkörnig mit Übergang zum Grobkorn feinkörnig äußerst feinkörnig
M 8	10,97	22,2	64,0	0,6	4,18	3 : 3,01	33,1	0,03 Al	~ 250	
P 6	9,1	17,9	68,1	0,2	5,39	3 : 3,09	26,7	0,3 Al	75	
2	9,7	18,1	71,2	0,1	4)	3 : 3,26	27,0	0,8 Al	125	{ feinblättriger Bruch (Bruch muscheliger, ganz homo- gen wie naturharter Stahl; zersplittet äußerst leicht feinkörnig homogen mit geringer Neigung zur Feinkornbildung
36	9,8	26,1	63,3	0,67	—	3 : 2,28	29,7	6,2 Mn	209	
1	12,3	22,1	65,4	0,4	4)	3 : 3,39	33,0	1,4 Al	~ 240	
71	14,9	25,2	57,8	1,3	4)	3 : 3,60	37,6	2,5 Al	~ 260—270	

1) Als Atongewichte von Mangan und Aluminium wurden die Werte 55 bez. 27,1 zugrunde gelegt.

2) Vgl. p. 895.

3) Ausgenommen ist Guß M 8; vgl. p. 865 und 871.

4) Enthält nur Spuren von Blei.

unreinigung des Handelskupfers, welches zur Herstellung¹⁾ der Bronzen in Form von 30 Proz. Mangankupfer verwendet wurde. Gegenüber dem *künstlichen* Bleizusatz von einigen Prozenten kommt jedoch diese Verunreinigung wegen ihres geringen Betrages nicht in Betracht.²⁾ Ferner spielt auch bei der Magnetisierbarkeit der Bronzen die geringe Menge von Eisen wohl keine wesentliche Rolle³⁾, da dieselbe nie mehr wie 0,7 Proz. betrug. Die Analysen der sieben Bronzen wurden in den Handelslaboratorien von C. Zörnig-Köln bez. Dr. Hohmann und Dr. Bessler-Düsseldorf angefertigt. Ferner wurden drei Analysen von Guß 36 auch im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt; für letztere bin ich Herrn Ellenberger zu großem Dank verpflichtet.

Sämtliche Legierungen kamen in nicht künstlich gealtertem Zustande zur Untersuchung; allerdings lagen zwischen Guß und erster ballistischer Messung teilweise mehrere Monate. Von der Bronze M8 standen mir zwei, allerdings aus *verschiedenen* Güssen⁴⁾ stammende Probestücke zur Verfügung. Das eine derselben — welches im folgenden mit M 8 bezeichnet ist —, wurde nach dem Guß zunächst 50 Stunden lang bei der Siedetemperatur des Toluols erhitzt und erst in diesem Zustande untersucht. Es sollen jetzt in großen Zügen die erhaltenen Versuchsergebnisse dargestellt werden⁵⁾; dabei wollen wir uns zunächst bei der Einzelbeschreibung auf diejenigen Versuche beschränken, welche mit den Bronzen *oberhalb* Zimmertemperatur bis höchstens 300° C. angestellt wurden.

Guß M 8. (*Vgl. Fig. 1, p. 866; Fig. 6, p. 881 und Fig. 8, p. 891.*) Um einen besseren Überblick zu gewinnen, sind die ballistischen Aufnahmen von M 8 in ihren wesentlichsten Typen in Fig. 1 graphisch dargestellt. Als Abszissen sind die Tem-

1) Vgl. p. 849.

2) Wenn im folgenden von einer „bleifreien“ Bronze die Rede, so ist darunter eine der vier Legierungen verstanden, welche keinen künstlichen Bleizusatz erhielten.

3) Vgl. p. 849 Fußnote 3.

4) Vgl. p. 870, Zeile 8—11.

5) Die Schrift der Marburger Gesellschaft, I. c. 1906, enthält (p. 343 bis 354) eine *tabellarische* Zusammenstellung sämtlicher Versuchsreihen und Resultate.

peraturen und als Ordinaten die zugehörigen Induktionswerte \mathfrak{B} aufgetragen. Wie man aus diesen Aufzeichnungen (Kurve I) ersieht, nimmt die Magnetisierbarkeit der *ungealterten* blei-

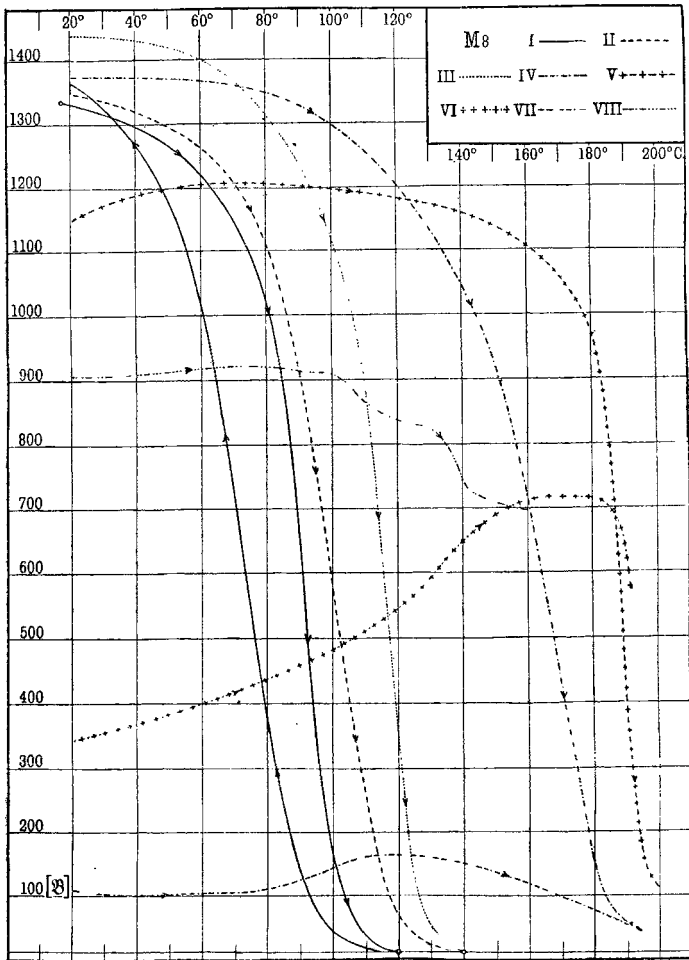


Fig. 1.

haltigen Bronze M 8 mit wachsender Temperatur sofort stark ab, bis bei 120° ganz allmählich der kritische Punkt ($\mathfrak{S} = 8,6 \text{ cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sek}^{-1}$) erreicht wird: die Bronze ist so gut wie unmagnetisierbar; sie verbleibt in diesem Zustande, wenn

man die Temperatur noch höher treibt. Ohne indessen den magnetischen Umwandlungspunkt allzu weit zu überschreiten, überließ ich die Probe bei 130° einer *langsamen* Abkühlung (Kurve I); bei 115° stellte sich der Beginn der Rückverwandlung in den ferromagnetisierbaren Zustand ein. Mit weiterer Abnahme der Temperatur stieg jetzt die Magnetisierbarkeit wieder sehr schnell an, sie strebte aber nicht dem alten Werte zu, sondern es machte sich eine Art von „Alterung“ geltend, insofern nach Abkühlen auf Zimmertemperatur die Bronze eine höhere Magnetisierbarkeit angenommen als sie zuvor, unmittelbar nach dem Guß, besessen hatte. Außerdem fand sich die Legierung jetzt in einem etwas *labilen* Zustande, was daran erkenntlich war, daß mehrere unmittelbar aufeinander folgende Messungen etwas voneinander verschiedene Induktionswerte ergaben.¹⁾

Analoges Verhalten zeigte M 8 bei einer zweiten (Kurve II) und annähernd auch bei einer dritten (Kurve III) Erwärmung bez. Abkühlung, nur fand sich, daß die Umwandlungstemperatur keine konstante Lage hat, sie stieg bei der zweiten Erwärmung auf 140° und verblieb daselbst auch bei der dritten Versuchsreihe. Die letzte Abkühlung ergab zudem keine Verstärkung, sondern eine geringe Schwächung der Magnetisierbarkeit. Charakteristisch für die bisherigen Umwandlungserscheinungen der bleihaltigen Bronze M 8 ist noch der geringe Wert der Temperaturhysteresis, welcher in obigen drei Fällen nur ca. 5° betrug.

Völlig abweichend vom bisherigen Verhalten zeigte sich die Legierung bei einer vierten Erwärmung (Kurve IV): Auch hier nahm die Magnetisierbarkeit mit steigender Temperatur von Anfang an ab, aber in einem weit langsameren Maße als in den drei ersten Fällen. Einen wesentlichen Unterschied zeigte indessen die Lage der kritischen Temperatur; dieselbe befand sich nicht mehr bei 140° , sondern ca. 70° höher bei etwa $205\text{--}210^{\circ}$. Den Umwandlungspunkt selbst erreichte die Bronze nicht ganz, bereits bei 195° wurde die Erwärmung abgebrochen.

1) Diese Erscheinung machte sich bei allen Bronzen fortwährend in mehr oder minder starkem Maße geltend, insofern zwei unmittelbar aufeinander folgende ballistische Aufnahmen nur äußerst selten gleiche Werte ergaben.

Es fand sich ferner, daß auch diesmal nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur eine Abnahme der Magnetisierbarkeit eintrat; letztere wurde sogar bedeutend kleiner als sie zu Anfang der Versuche gewesen war. Ein abermaliges fünftes Erhitzen (Kurve V) zeigte im wesentlichen dasselbe Verhalten wie die vierte Erwärmung. Die Magnetisierbarkeit nahm dieses Mal mit steigender Temperatur zunächst etwas zu, um so schroffer war dann nachher der Abfall bei Annäherung an den magnetischen Umwandlungspunkt; letzterer lag auch nicht mehr bei 205° , sondern, wie aus dem Verlauf der Kurve V zu schließen ist, vermutlich noch 20 bis 30° höher. Die Bronze wurde nunmehr noch dreimal bis 140° erhitzt, doch ergab sich stets fast genau dasselbe Bild wie zuvor.

Leider war der Anwendung höherer Temperaturen als 215° durch die Konstruktion der zu den ballistischen Aufnahmen dienenden Spulen eine Grenze gesetzt¹⁾: Auch bei der fünften Versuchsreihe wurde daher der Umwandlungspunkt nicht erreicht. Um nun die kritische Temperatur einmal überschreiten zu können, untersuchte ich die Bronze jetzt im Dilatometer: die durchaus regelmäßige Dilatation wurde bei 265 bis 280° durch eine ganz geringe Anomalie (Fig. 6, Kurve 3²⁾; siehe ferner Erklärung zu Fig. 6, p. 880 u. 881) gestört. Offenbar entspricht dieser Punkt der magnetischen Umwandlung der Legierung. Nach Erhitzen bis auf 295° leitete ich eine langsame Abkühlung der Probe ein; auch die Rückverwandlung in den ferromagnetisierbaren Zustand machte sich jetzt bei 240 bis 230° durch einen anomalen Verlauf der Kontraktion (Dilatation) bemerklich. Indessen nahm der Probestab nach Abkühlung auf Zimmertemperatur nicht mehr seine *vor* der Dilatation gemessene Länge an; es ergab sich eine *dauernde* Kontraktion³⁾ von $\frac{6}{100}$ mm. Unmittelbar nach der Dilatation erfolgte noch eine ballistische Aufnahme: die Magnetisierbarkeit war durch Überschreiten des bei etwa 270° gelegenen Umwandlungs-

1) Vgl. p. 856.

2) Zur Unterscheidung sind die dilatometrischen Kurven mit arabischen, die ballistischen dagegen mit römischen Zahlen bezeichnet.

3) Wenn die dauernde Längenänderung eines Stabes $\pm p$ Proz. beträgt, so entspricht derselben eine dauernde Änderung des spezifischen Gewichtes um $\mp 3p$ Proz.

punktes ϑ_c qualitativ reversibel ($\vartheta_a = 235^\circ$); quantitativ indessen wurde eine ganz bedeutende Abnahme verzeichnet; die Induktion \mathfrak{B} betrug nur noch 31,2 Proz. von ihrem Anfangswerte bei Beginn der Dilatation. Eine Erhitzung im Schlußjoch (Kurve VI) zeigte ferner, daß der magnetische Umwandlungspunkt auch jetzt noch *oberhalb* 200° gelegen war; zudem ergab sie eine wesentliche Änderung im Charakter der ballistischen Kurve.

Während bisher die Induktionswerte mit wachsender Temperatur abnahmen oder nur höchstens innerhalb des Anfangsstadiums der Erhitzung ganz minimal anwuchsen, fand jetzt bis 160° eine regelmäßige Steigerung der Induktion um etwa 110 Proz. des Ausgangswertes statt, von 190° an erfolgte dann ein sehr schroffer Fall der Magnetisierbarkeit.

Ich versuchte nun, die Bronze M 8 durch ein von Hrn. Heusler bei der künstlichen Alterung unmittelbar nach dem Guß angewendetes Verfahren wieder in einen stärker magnetisierbaren Zustand zurückzuführen: die Legierung wurde 48 Stunden lang in siedendem Anilin (184°) gekocht, also bei einer Temperatur, die jedenfalls weit *unterhalb* der kritischen gelegen war. Das Resultat bestätigte jedoch die Erwartungen nicht, anstatt Verstärkung ergab sich bedeutende Abnahme der Magnetisierbarkeit; der ballistisch gemessene Induktionswert (Kurve VII) war um 64,4 Proz. kleiner als *vor* der Erwärmung. Auffallend ist auch die Lage des Umwandlungspunktes, welcher sich jetzt wieder bei etwa 210° befand (vgl. auch Kurve IV).

Dies sind im wesentlichen die Resultate der ballistischen und dilatometrischen Untersuchungen von M 8. Die auffallendste Erscheinung bietet dabei offenbar die bei der vierten Versuchsreihe aufgetretene plötzliche Verschiebung der kritischen Temperatur ϑ_c von 140° auf 205° . Wie letztere zu erklären, läßt sich natürlich noch nicht sagen, dazu sind weitere Aufnahmen, besonders mikrophische Untersuchungen, erforderlich. Indessen sind Hr. Heusler und ich der Ansicht, daß der Grund dieser überraschenden Erscheinung wahrscheinlich in der Rolle zu suchen ist, welche das Blei bei der Erniedrigung des Umwandlungspunktes der *bleifreien* Bronze spielt.¹⁾ Nimmt

1) Ein analoges Verhalten zeigen die Eisenkohlenstofflegierungen mit weniger als 1,8 Proz. Kohlenstoff (vgl. p. 82 und p. 113—116 meiner

man an, daß das Blei durch das wiederholte Erhitzen auf höhere Temperaturen seine obige Eigenschaft in irgend einer uns noch unbekannten Weise verloren hat, so könnte man vermuten, daß 205° vielleicht die Umwandlungstemperatur der *bleifreien* Bronze *gleicher* Zusammensetzung bedeutet.¹⁾ Um letztere Frage zu entscheiden, stellte mir Hr. Heusler in liebenswürdiger Weise eine Bronze (Guß 1) her, welche sich von M 8 nur durch das Fehlen des Bleizusatzes unterscheiden sollte. Bekanntlich hat man es aber bei den Schwierigkeiten eines Gusses kleiner Mengen, im Laboratorium, nicht in der Hand, eine Bronze von genau vorgeschriebener Zusammensetzung herzustellen, so ist es also zu erklären, daß Guß 1 die Bestandteile Mangan und Aluminium in etwas anderen Mengenverhältnissen als M 8 enthält. Ballistische Aufnahmen von Guß 1 ergaben nun, daß der Umwandlungspunkt ϑ_0 dieser Legierung direkt nach dem Guß in der Tat bei etwa 240° gelegen ist; dieses Resultat *schien* also unsere obige Vermutung zu bestätigen.

Unter der *Voraussetzung* nämlich, daß die Magnetisierbarkeit der Bronzen durch die Lösung einer Atomkombination gleicher Atome Mn_1Al_1 bedingt sei, müßte man ja Guß 1 wegen seiner größeren Konzentration — 33,0 Proz. gegenüber 29,3 bei M 8 — einen etwas höheren magnetischen Umwandlungspunkt zusprechen. Allerdings zeigen dann beide Bronzen noch einen verschieden großen Überschuß an Aluminium — 2,1 Proz. bei M 8 und 1,4 Proz. bei Guß 1 —, dessen uns

Inaug.-Diss. I. c): Die unter dem „Goreschen Phänomen“ bekannte anomale Längenänderung ist wesentlich kleiner, wenn der Probestab *längere* Zeit bei hoher Temperatur geglüht wurde; nach häufig wiederholtem Erhitzen oder lang andauerndem Glühen tritt diese anomale Längenänderung überhaupt nicht mehr auf. Der Grund dazu liegt in dem Verhalten des Kohlenstoffs. Ursprünglich ist derselbe bei hoher Temperatur in Form des Karbids Fe_3C (Cementit) im Eisen gelöst und gibt dann während langsamer Abkühlung bei Spaltung dieser festen Lösung (Martensit) Veranlassung zur Barrettschen Rekaleszenz und somit zur Anomalie der Längenänderung (Dilatation). Analoges Verhalten zeigt sich beim Anstieg der Temperatur. Durch wiederholtes oder lang andauerndes, starkes Erhitzen (oberhalb 900°) erfolgt jedoch eine *irreversible* Spaltung des Cementits in Eisen und Temperkohle, womit dann eine Abnahme und schließlich ein Verschwinden des Goreschen Phänomens zusammenhängt.

1) Obige Umwandlungstemperatur 205° der ungealterten, *bleihaltigen* Bronze M 8 ist in Fig. 8 (p. 891) mit einem Kreuzchen bezeichnet.

unbekannter Einfluß auf die Lage der magnetischen Umwandlung denn auch wohl sich geltend machen würde.

Eine weitere *direkte* Stütze erhielt dann obige Hypothese später durch die Untersuchungen der bleifreien Bronzen 2, 36 und 71 (vgl. Tab. A, Kol. 4 u. 6, p. 864). Dieselben gestatten nämlich, innerhalb eines größeren Intervalles (27 bis ca. 35 Proz.), annähernd die Kurve festzulegen, welche die erstmaligen Umwandlungspunkte der *ungealterten, reinen* Aluminium-Manganbronzen als Funktion des maximal möglichen Gehaltes an Mn_1Al_1 darstellt (Fig. 8, p. 891), wenn man dabei von dem Vorhandensein freien Mangans bez. Aluminiums absieht, dessen Einfluß anscheinend auch nur sehr gering ist. Hieraus erkennt man nun sofort, daß in der Tat eine *bleifreie* Bronze mit *demselben* (maximal möglichen) Mn_1Al_1 -Gehalt (29,3 Proz.) wie M 8 bei etwa 205° (vgl. Fußnote 1 auf p. 870) ihre erstmalige Umwandlung erfahren muß.

Guß M 8. (Vgl. Fig. 2, p. 872 und Fig. 8, p. 891.) Von der Bronze M 8 standen mir *zwei* aus *verschiedenen* Güssen stammende Probestücke (p. 865 u. p. 870, Zeile 8—11) zur Verfügung. Dasjenige, dessen Verhalten im vorigen beschrieben, wurde *ungealtert* untersucht; das andere (M 8) derselben erhitze ich zunächst 50 Stunden lang in siedendem Toluol (110°), also bei einer Temperatur, welche jedenfalls *unterhalb* der erstmaligen magnetischen Umwandlung gelegen war, wie man unter Berücksichtigung der hohen Mangan-Aluminiumkonzentration von 33,1 Proz. und der Ergebnisse von M 8 vermuten darf. Um so überraschender sind daher die Ergebnisse einer ballistischen Aufnahme (Fig. 2, Kurve I): dieselbe ergab Abnahme der Magnetisierbarkeit, sodann vollständige Verschiebung der kritischen Temperatur; bei 210° war die Bronze M 8 noch ziemlich stark magnetisierbar, wenngleich die ballistische Kurve bereits in starker Senkung zum magnetischen Umwandlungspunkte hin begriffen ist; für letzteren läßt sich aus dem Verlaufe dieser Kurve eine Temperatur von etwa 250° C. vermuten. Hier aber würde auch annähernd Umwandlung der *bleifreien* Bronze *gleicher* Zusammensetzung liegen (vgl. Fig. 8, p. 891), und man wird wohl kaum fehlgehen, beide Temperaturen als ihrem Wesen nach identisch anzunehmen. Wahrscheinlich zeigen sich hier dieselben Erscheinungen wie bei M 8 (p. 869 und 870), nur

mit dem Unterschied, daß dieselben dieses Mal bereits durch *längeres Erhitzen* auf einer *unterhalb* des magnetischen Umwandlungspunktes gelegenen Temperatur veranlaßt sind.

Die Induktionskurve I (Fig. 2) bietet übrigens auch noch in anderer Hinsicht ein interessantes Bild: Wie aus dem unbestimmten, hin und her schwankenden Verlauf derselben zu ersehen ist, scheint sich die Bronze nach dem langen Erhitzen

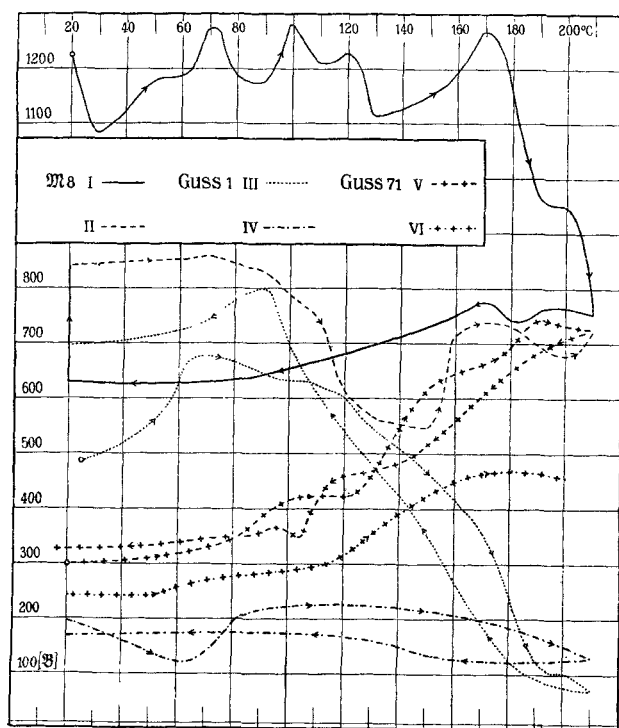


Fig. 2.

auf 110° in einem äußerst *labilen* Zustande befunden zu haben. Ferner weisen die ballistischen Aufnahmen unverkennlich auf eine Strukturänderung bei etwa 130° hin; möglicherweise entspricht diese Temperatur der magnetischen Umwandlung der *ungealterten* Legierung unmittelbar nach ihrem Guß.

Bei 210° wurde die Erwärmung abgebrochen. Indessen erfolgte nunmehr nicht, wie sonst meistens üblich, von 10 zu 10° eine ballistische Aufnahme; von 80° abwärts wurden keine

Messungen mehr vorgenommen. M 8 zeigte dann während der Abkühlung einen verhältnismäßig ruhigen Verlauf der Induktion, jedoch hatte sich bis Zimmertemperatur wieder ein äußerst *labiler* Zustand ausgebildet. Jede neue ballistische Messung brachte andere und zwar zunehmende Induktionswerte: 630, 854, 874, 882; nach 100 schnellen Wechseln des Magnetisierungsstromes ergaben sich dann die Induktionen 838, 854, 842. Diese Erscheinung bietet hier offenbar in gewissem Sinne ein Analogon zur Unterkühlung oder auch zum Siedeverzug einer Flüssigkeit. Da nämlich die Abkühlung der Bronze von 80° ab sich selbst ruhig überlassen war, so konnte sich durch eine Art von Unterkühlung ein labiler Zustand ausbilden, der erst durch die ballistischen Messungen infolge der mit jedem Stromwechsel verbundenen magnetischen molekularen Erschütterungen ausgelöst wurde.

Nunmehr wurde noch eine zweite ballistische Versuchsreihe ausgeführt; die hierbei resultierende Induktionskurve (Kurve II) weist ebenfalls deutlich auf eine Strukturumwandlung bei etwa 130 bis 150° hin. Bei 210° wurden die Messungen eingestellt, woselbst die Bronze noch weit von ihrer magnetischen Umwandlung entfernt war. Um Aufklärung über die Lage des magnetischen Umwandlungspunktes zu erhalten, erfolgte jetzt eine Untersuchung im Dilatometer bis 280° . In Übereinstimmung mit den ballistischen Ergebnissen zeigte auch die Ausdehnungskurve bei 130 bis 140° einen anomalen Verlauf. Weiterhin *schien* bei 250 bis 260° nochmals eine Anomalie der Dilatation hervortreten, jedoch entging dieselbe wegen ihres äußerst geringen Betrages einer *sicheren* Feststellung.

Guß P 6. (Vgl. Fig. 3, p. 875; Fig. 6, p. 881 und Fig. 8, p. 891.) Bei erstmaligem Erhitzen (Fig. 3, Kurve I) der *ungealterten, bleihaltigen* Bronze P 6 war der Umwandlungspunkt bei etwa 75° gelegen. Analog den Ergebnissen von M 8 zeigte sich beim Abkühlen nur eine geringe Temperaturhysteresis von etwa 5° , gleichfalls war nach der Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur die Magnetisierbarkeit der Bronze gestiegen. Bei $17,5^{\circ}$ wurde der Stab herausgenommen und dann noch in Eis *plötzlich* bis 0° weiter abgekühlt. Wie zu erwarten, blieb jedoch hierbei die Magnetisierbarkeit der Legierung sozusagen unverändert (Abstieg von Kurve I, *Knick*), da be-

kanntlich chemische Gleichgewichtserscheinungen im Gegensatz zu den physikalischen nur *allmählich* einzutreten pflegen.¹⁾ Charakteristisch sind in dieser Beziehung die Ergebnisse einer zweiten und dritten ballistischen Versuchsreihe, wobei der ganze Apparat im Messingkasten eingeschlossen, dieses Mal von ca. 20 bis 0° einer *langsamen* Abkühlung mittels Eis ausgesetzt wurde. Hierbei verlief natürlich die Induktionskurve von 20° abwärts im *selben* Sinne weiter wie zuvor, entsprechend einer weiteren, bedeutenden Zunahme der Magnetisierbarkeit. Im übrigen zeigten diese beiden ballistischen Aufnahmen (Kurven II und III) dasselbe Verhalten wie während der ersten Erwärmung, nur stieg dabei die kritische Temperatur der magnetischen Umwandlung auf 95 bez. 105°. Es folgte jetzt eine Untersuchung im Dilatometer (Fig. 6, Kurve 4, p. 881), welche eine ganz *minimale* Anomalie der Ausdehnung (Kontraktion) bei ca. 120° aufwies. Eine nochmalige ballistische Messung (Kurve IV) ergab sodann eine magnetische Umwandlungstemperatur von 120°.

Ich wollte nun versuchen, auch hier wie bei M 8 durch wiederholtes starkes Erhitzen eine größere sprungweise Verschiebung des Umwandlungspunktes herbeizuführen; dreimaliges Erhitzen (Kurve V) auf 140° zeigte jedoch keinen Erfolg: die kritische Temperatur blieb genau bei 125° liegen. Nunmehr erhitze ich P 6 55 Stunden lang in siedendem Toluol (110°); hierbei war jedoch durch einen Unfall zuletzt alle Flüssigkeit verdampft, so daß für einige Zeit eine Temperatur von etwa 200—220° eingetreten sein mag. Letztere Temperatur war jedenfalls nicht überschritten, da die Seidenumspinnung der Spulen noch vollständig unversehrt geblieben war (p. 856). Ballistische Aufnahmen (Kurven VI und VII) ergeben jetzt bedeutende Abnahme der Induktion und einen gewaltigen Sprung der kritischen Temperatur um etwa 110 bis 120°. Dilatometrisch gab sich dann die Lage der Umwandlung bei 240 bis 250° durch den anomalen Verlauf der Ausdehnung ganz schwach zu erkennen. Die Überschreitung des Umwandlungspunktes hatte hierbei wieder eine Zunahme der Induktion (164,2 Proz.) in Verbindung mit einer dauernden Kontraktion des Probestabes um $\frac{2}{100}$ mm zur Folge. Man hätte nun ver-

1) Vgl. meine Inaug.-Diss. I. c. p. 127, Zeile 25—34.

muten sollen, daß fernere ballistische Aufnahmen noch eine geringe Erhöhung der Umwandlungstemperatur ergeben würden. Indessen brachten Versuche in dieser Richtung ein sehr interessantes, unerwartetes Resultat: Durch die Erwärmung der Bronze im Dilatometer bis auf 260° war nunmehr die kritische Temperatur wiederum gesunken (Kurve VIII); sie lag jetzt bei 200° , also *innerhalb* des Intervalles von 125 bis ca. 240° , welches der Umwandlungspunkt nach der neunten Versuchsreihe übersprungen hatte. Eine nochmalige Erwärmung (Kurve IX) von P 6 im Schlußjoch ergab wieder eine Erhöhung der kritischen

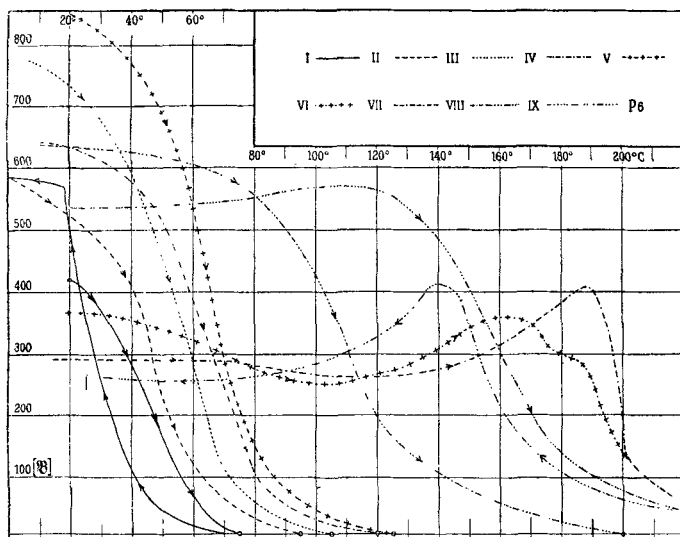


Fig. 3.

Temperatur auf etwa 240° . Dilatometrisch wurde dieser Punkt *nicht* verzeichnet: abgesehen von einer geringen Störung bei 130° erschien die Ausdehnung bis 270° vollständig regelmäßig. Nach Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur ergab sich dieses Mal trotz Überschreitens der kritischen Temperatur eine Verstärkung der Magnetisierbarkeit. (Die Zunahme der Induktion betrug 40,3 Proz.)

Von besonderem Interesse ist nun die Frage, wie sich eine *bleilose* Aluminium-Manganbronze von im übrigen *gleicher* Zusammensetzung wie P 6 verhält? Hr. Heusler stellte mir

in liebenswürdiger Weise eine annähernd solche Legierung — mit 27,0 Proz. Mn_1Al_1 und 0,8 Proz. Al-Überschuß gegenüber 26,7 bez. 0,3 Proz. bei P 6 — in Guß 2 zur Verfügung, wenn man von den äußerst geringen Spuren Blei absieht, welche als Verunreinigung des Kupfers vorhanden sind, aber im Verhältnis zum künstlichen Bleizusatz der Bronze P 6 keine Rolle spielen.

Eine ballistische Untersuchung von Guß 2 ergab nun, daß die kritische Temperatur direkt nach dem Guß bei 125° gelegen ist. Hieraus, sowie aus den weiteren Messungen an Guß 36, 1 und 71 folgte dann später (Fig. 8, p. 891), daß eine Bronze mit *demselben* (maximal möglichen) Gehalt an Mn_1Al_1 wie P 6 (26,7 Proz.) eine erstmalige Umwandlungstemperatur von etwa 120° besitzt.

Man ersieht also, daß bei der bleihaltigen Legierung P 6 die magnetische Umwandlung bereits innerhalb der fünf ersten Versuchsreihen ganz *allmählich* bis zu jener Temperatur (120°) gestiegen war, welche etwa dem Umwandlungspunkt der *bleifreien* Bronze *gleicher* Zusammensetzung bezüglich Mangan- und Aluminiumgehalt entsprechen würde. Das Blei, welches direkt nach dem Guß die im Verhältnis zu Guß 2 erniedrigten Umwandlungstemperaturen von P 6 bedingte, hat diese Eigenschaft offenbar schnell verloren. Indessen haben wir hier in qualitativer Hinsicht wohl denselben Zusammenhang (p. 869 und 870) wie zwischen M 8 und Guß 1. Wie nun aber der bei P 6 konstatierte Sprung¹⁾ der Umwandlungstemperatur von 125° auf etwa 240° zu erklären, läßt sich vorläufig noch nicht einsehen, bevor weitere Versuche, besonders die mikrographischen an geätzten Schliffen, mehr Klarheit über die ganze Konstitution der Bronzen gebracht haben.

Guß 2. (Vgl. Fig. 4, p. 877.) Unmittelbar nach dem Guß war die kritische Temperatur (Fig. 4, Kurve I) der *bleifreien* Legierung bei 125° gelegen. Innerhalb acht weiterer, teils ballistischer, teils dilatometrischer Versuchsreihen (Kurven II bis VII) stieg²⁾ dann die Lage der magnetischen Umwandlung

1) Vgl. Guß 2, p. 878 letzter Abschnitt.

2) Bei den neun Versuchsreihen ergaben sich die kritischen Temperaturen ϑ_c gleich 125° ($\vartheta_a = 108^{\circ}$), 135° (105°), 145° (134°), 151° , 158° , 171° (166°), 199° , 204° (181°) bez. 210° (185°).

allmählich bis auf 204° . Hierbei zeigten die ballistischen Kurven im wesentlichen denselben Charakter wie diejenigen der bisher beschriebenen *bleihaltigen* Bronzen, nur traten zuweilen größere Werte der Temperaturhysteresis auf als bisher. Die drei ersten Versuchsreihen ergaben geringe Zunahme, Reihe 4—8 dann eine jedesmalige, im allgemeinen unbedeutende Abnahme der Magnetisierbarkeit; indessen hatte nunmehr eine Erhitzung im Dilatometer bis 250° wiederum eine Steigerung der Induktion zur Folge.

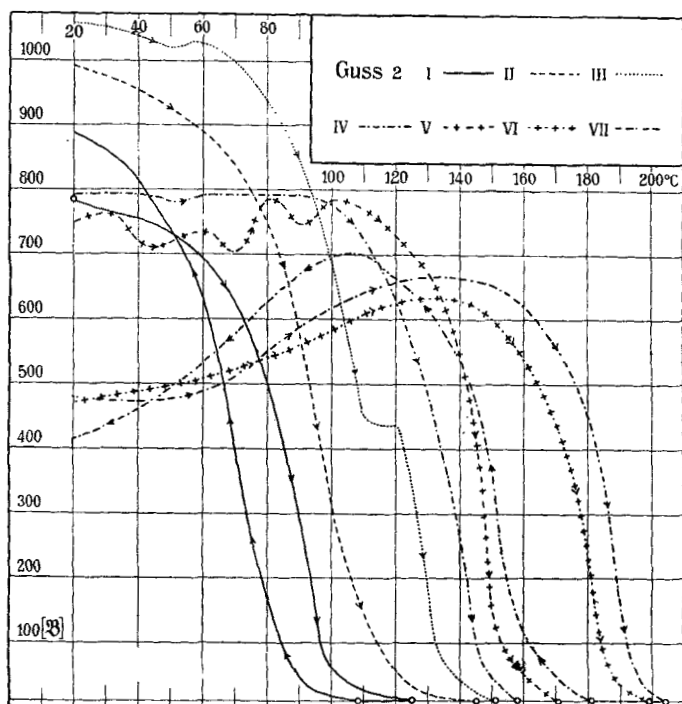


Fig. 4.

Im ganzen wurden zwei *dilatometrische* Untersuchungen vorgenommen (Versuchsreihe 2 und 9); dieselben ließen beide sowohl beim Temperaturanstieg als auch während der Abkühlung durch äußerst geringe, aber noch mit Sicherheit wahrnehmbare Anomalie der Ausdehnungskurve (Kontraktion bez. Dilatation) die Lage der magnetischen Umwandlung erkennen;

zudem ergab sich nach Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur eine *dauernde* Kontraktion der Länge um $\frac{1}{100}$ bez. $\frac{2}{100}$ mm.

Zum Schluß sei noch hervorgehoben, daß der bei P 6 konstatierte Sprung der Umwandlungstemperatur von 125 auf ca. 240° (vgl. p. 874 und 876) hier bei Guß 2, der *bleilosen* Bronze annähernd gleicher Zusammensetzung, trotz der wiederholten Erhitzungen auf hohe Temperaturen *kein* Analogon gefunden hat.

Guß 36. (Vgl. Fig. 5, p. 878 und Fig. 6, p. 881.) Mit steigender Temperatur blieb die Magnetisierbarkeit der *blei-freien* Bronze 36¹⁾ zunächst nahezu vollständig konstant (Fig. 5, Kurve I) bis zu einer Temperatur von 160°, von hier ab begann die Suszeptibilität langsam zu sinken; um so schroffer war dann der Abfall der Magnetisierbarkeit von 190—208°,

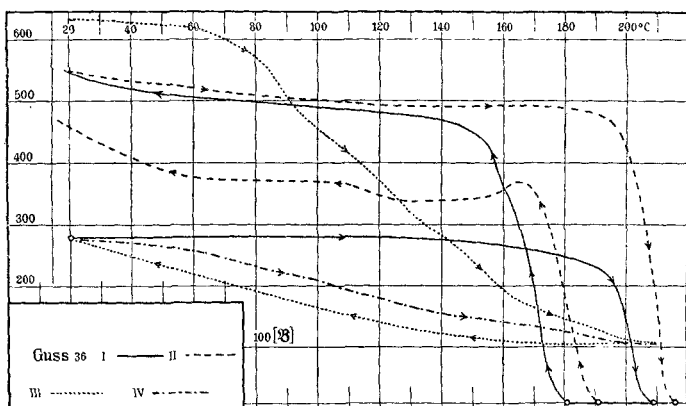


Fig. 5.

woselbst die kritische Temperatur der magnetischen Umwandlung gelegen ist. Nach Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur war der ballistische Induktionswert um 94,6 Proz. gewachsen; von besonderem Interesse ist sodann noch der große Betrag der Temperaturhysterese, welche 28° umfaßte. Eine zweite ballistische Aufnahme (Fig. 5, Kurve II) zeigte im wesentlichen dasselbe Verhalten: sie ergab eine Temperaturhysterese von 25° und Verschiebung des Umwandlungspunktes ϑ_c auf 216°, indessen erfolgte dieses Mal eine Abnahme der Suszeptibilität.

1) Dieses ist dieselbe Bronze, welche in der vorläufigen Publikation l. c.) mit 36a bezeichnet wurde.

Nunmehr wurde Guß 36 zweimal im Dilatometer untersucht: Während der ersten Versuchsreihe trat leider bei 130° eine Störung ein, so daß hierselbst die Dilatation unterbrochen werden mußte. Ein neuer Temperaturanstieg bis 250° verzeichnete eine geringe anomale Kontraktion bei $215-225^{\circ}$ (Fig. 6, Kurve 5); derselben entsprach während der Abkühlung bei 160° eine anomale Dilatation von sehr geringem Umfange. Beide dilatometrische Aufnahmen hatten wieder eine Steigerung der Magnetisierbarkeit zur Folge.

Ich versuchte jetzt, die Legierung durch 50stündiges Erhitzen in siedendem Anilin (184°), alsdann durch 48stündiges Erhitzen in siedendem Toluol (110°) in einen Zustand stabileren Gleichgewichts und eventuell stärkerer Magnetisierbarkeit überzuführen. Die Resultate entsprachen jedoch den Erwartungen keineswegs: zunächst ergab sich beide Male eine Abnahme der Suszeptibilität (35 bez. 68 Proz. Induktionsabnahme), so daß die Bronze schwächer magnetisierbar wurde als je zuvor; zudem befand sich Guß 36 nach der letzten Dauererhitzung in einem äußerst labilen Zustande, wie die ballistischen Induktionswerte deutlich erkennen lassen: die Induktion betrug bei einer ersten Messung 108, alsdann mehrere Male nur noch etwa 80. Fünf Tage später ergaben erneute ballistische Aufnahmen die Werte 642 und 634, womit die Legierung nunmehr den *höchsten* Wert ihrer Magnetisierbarkeit erreicht hatte. Indessen entsprachen diese hohen Werte der ballistischen Induktion wohl keineswegs sehr stabilen Verhältnissen; eine ballistische Versuchsreihe bis 210° führte wieder diejenigen Werte der Suszeptibilität herbei, welche die Bronze unmittelbar nach dem Guß besaßen. Im übrigen zeigten diese und eine abermalige ballistische Aufnahme (Fig. 5, Kurven III und IV), daß Guß 36 bei 210° noch schwach magnetisierbar war. Der Umwandlungspunkt selbst wurde nicht erreicht; wo letzterer gelegen, ließ auch eine dilatometrische Aufnahme nicht mit Sicherheit erkennen, es *schien* allerdings bei $230-240^{\circ}$ eine ganz geringe Anomalie (Kontraktion) der Ausdehnung vorhanden zu sein.

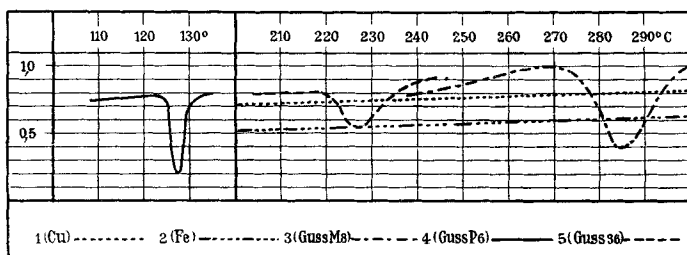
Guß 1. (Vgl. Fig. 2, p. 872.) Die erste ballistische Aufnahme (Fig. 2, Kurve III) wurde bei 210° abgebrochen; hierselbst war die *bleifreie* Bronze nur noch sehr schwach magneti-

sierbar, der Umwandlungspunkt selbst dagegen noch nicht ganz erreicht. Letzterer scheint, wie aus dem Verlaufe der ballistischen Kurve zu ersehen ist, bei etwa 240° gelegen zu haben. Nunmehr erfolgte eine Aufnahme im Dilatometer bis 285° , welche eine ganz bedeutende Abnahme der Magnetisierbarkeit zur Folge hatte. Die Probe zeigte während des Anstieges der Temperatur geringe anomale Kontraktion bei 250 bis 260° und während der Abkühlung eine anomale Dilatation bei ca. 230° ; letztere war jedoch nicht mehr mit aller Sicherheit zu konstatieren. Eine nochmalige ballistische Aufnahme (Fig. 2, Kurve IV) ergab sodann, daß auch jetzt der magnetische Umwandlungspunkt noch weit oberhalb 200° gelegen war.

Guß 71. (Vgl. Fig. 2, p. 872.) Unmittelbar nach dem Guß wurden zunächst zwei ballistische Aufnahmen bis 208 bez. 200° gemacht (Fig. 2, Kurven V und VI); speziell die erste derselben ergab eine ballistische Kurve von sehr wenig ausgesprochenem Charakter; sodann zeigten beide Versuchsreihen selbst bis zu den höchsten Temperaturen noch Steigerung der Suszeptibilität. Zum Schluß erfolgte eine Untersuchung im Dilatometer bis 360° , welche eine relativ große, dauernde Längenkontraktion ($\frac{7}{100}$ mm) und eine Abnahme der Induktion um 69 Proz. zur Folge hatte. Zudem zeigte die im übrigen regelmäßige Ausdehnungskurve geringe anomale Kontraktion bei 110 – 120° und eine längere anomale Kontraktionsperiode bei 260 – 340° mit zwei maximalen Anomalien bei 290 und 330° . Die Kontraktion des Probestabes während der Abkühlung schien dagegen so gut wie regelmäßig.

Graphisches Auswertungsverfahren der dilatometrischen Messungen (Fig. 6, p. 881). Die dilatometrisch-ballistischen Aufnahmen der sieben Bronzen haben ergeben, daß der Strukturumwandlung beim Verschwinden bez. Wiederauftreten der ferromagnetischen Eigenschaften im allgemeinen nur äußerst geringe Anomalien der Ausdehnung entsprechen. Vielfach machte sich die magnetische Umwandlung der Legierungen bei den *dilatometrischen* Messungen überhaupt nicht bemerkbar; aber selbst in den Fällen, wo eine geringe Unregelmäßigkeit zutage trat, war dieselbe stets nur von so geringem Umfange, daß sie bei einer graphischen Wiedergabe der Ausdehnungskurve fast gar nicht zur Geltung kommen würde. Indessen lassen sich diese Ano-

malien der Ausdehnung doch ganz deutlich graphisch wiedergeben, wenn man anstatt der Ausdehnung selbst den Verlauf des Differentialquotienten jener Kurve, d. h. den Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Temperatur auftragen würde. In nachstehender Fig. 6¹⁾ ist dies nahezu durchgeführt, insofern nämlich bei der *praktischen* Ausführung, besonders in Gegenden anomaler Ausdehnung, zur Bestimmung der Differenzenquotienten möglichst enge Temperaturgrenzen in Rechnung gezogen wurden, so daß also in der Tat die Ordinaten



Graphisches Auswertungsverfahren der dilatometrischen Messungen.

Fig. 6.

mit sehr großer Annäherung den Verlauf des Differentialquotienten der Ausdehnungskurve wiedergeben; dabei entspricht die Einheit des Differenzenquotienten einer Skalenverschiebung von 1 mm pro 1° C. Auf diese Weise wurden zunächst zum Vergleich die Werte für Kupfer und Eisen (Kurve 1 bez. 2) eingezeichnet. Von den Bronzen selbst sind alsdann nur drei Beispiele (Kurve 3—5) zur allgemeinen Erläuterung wiedergegeben, und zwar wurden hierzu dilatometrische Ergebnisse der Bronzen M 8, P 6 und 36 benutzt, welche bei der Einzelbeschreibung der Versuchsergebnisse bereits (p. 868, 874 u. 879) ausführlich besprochen wurden.

2. Abkühlungsversuche I.

Die im vorigen beschriebenen ballistischen Untersuchungen der sieben Bronzen beschränkten sich im allgemeinen auf

1) Die Kurven dieser Figur sind zu korrigieren nach den Werten der Temperaturkorrektionskurve 3 in Fig. 7 (p. 886); alsdann noch Korrektion wegen des herausragenden Fadens, welche im Mittel zu 2 Proz. des jeweiligen Temperaturwertes angenommen werden mag.

Temperaturen *oberhalb* 20° ; es lag daher sehr nahe, nunmehr das Verhalten dieser Legierungen auch bei weiter gehender Abkühlung *unterhalb* Zimmertemperatur zu verfolgen. In dieser Hinsicht wurden zunächst durch *langsame* Abkühlung mittels Ather-Kohlensäure Versuche bis teilweise -60° angestellt. Dieselben ergaben, daß sich die Bronzen bei diesen tiefen Temperaturen genau so verhalten wie *oberhalb* Zimmertemperatur; mit weiter gehender Abkühlung erfolgte teils Zunahme, teils Abnahme (z. B. Guß 1) der Induktion, indessen besaßen — mit Ausnahme von P 6 — sämtliche Bronzen nach Wiedererwärmung auf Zimmertemperatur nahezu dieselbe Magnetisierbarkeit wie vor der Abkühlung: die Änderung der Induktion belief sich auf 0 bis 10,7 Proz., P 6 hingegen ergab eine Erhöhung um 72,5 Proz. Ferner zeigten auch einige dieser Versuche sehr deutlich, wie leicht sich bei den Heuslerschen Legierungen trotz sehr langsamen Abkühlens labile Gleichgewichtszustände ausbilden; nach mehrfachem Kommutieren des Magnetisierungsstromes ergaben sich hierbei wesentlich verschiedene Induktionswerte.

Zum Schluß wurden diese Resultate noch durch Abkühlungsversuche mittels flüssiger Luft bis -120° erweitert: hierbei ergab sich, daß sämtliche Bronzen nach Wiedererwärmung auf Zimmertemperatur so gut wie unverändert geblieben waren (maximale Änderung der Induktion gleich 9,6 Proz.). Induktionsbestimmungen nach 100 Wechseln des Magnetisierungsstromes zeigten ferner, daß sich alle sieben Legierungen nunmehr auch in ziemlich stabilem Gleichgewicht befanden (maximale Änderung der Induktion gleich 10,5 Proz.).

3. Dilatometrische Messungen bis 520° .

(Vgl. Fig. 7¹), p. 886 und Tab. B, p. 884.)

Soweit bisher besprochen, wurden die *dilatometrischen* Untersuchungen der Bronzen nur um wenige Grad über die kritischen Temperaturen der magnetischen Umwandlungen hinaus ausgedehnt; letztere traten dabei nur durch äußerst geringe Anomalien zutage und hatten im allgemeinen auch nach Abkühlen auf Zimmertemperatur keine meßbaren (oder

1) Wegen Bedeutung der Kurven 1, 2 und insbesondere 3 in Fig. 7 vgl. p. 862 und 863.

nur sehr geringe) *dauernde* Längenänderungen zur Folge. Ich untersuchte nun die Bronzen im Dilatometer noch bis zu einer Temperatur von ca. 520° , um etwaige *oberhalb* der magnetischen Umwandlungspunkte gelegene Strukturumwandlungen aufzufinden. Es zeigte sich, daß meist zwischen 400 und 500° weitere Umwandlungen erfolgen, welche dilatometrisch von teilweise sehr großen Anomalien begleitet und in vielen Fällen selbst nach Abkühlen auf Zimmertemperatur noch irreversibel sind; ferner ergaben sich jetzt in *sämtlichen* Fällen *dauernde* Längenänderungen (im Maximum $0,42$ Proz.), zudem trat meist völliger Verlust oder bedeutende Schwächung der ferromagnetischen Eigenschaften auf. So waren nach der Dilatation bis 520° die Legierungen P 6, 2, 36 und 71 so gut wie unmagnetisierbar, Guß 1 und M 8 waren auch bedeutend geschwächt, nur M 8 zeigte ein abweichendes Verhalten: hier ergab sich bedeutende Verstärkung der Magnetisierbarkeit, der ballistisch gemessene Induktionswert war um $14,1$ Proz. gewachsen. Nach einer nochmaligen *zweiten* Erhitzung von M 8 auf 520° war die Induktion nunmehr wiederum auf etwa das Fünffache gestiegen. Von besonderem Interesse ist in dieser Beziehung auch das Verhalten der Bronze P 6: Während die erste Erhitzung bis 480° eine *Abnahme* der Induktion um $98,5$ Proz. ergab, erfolgte bei einer nochmaligen Erwärmung bis 520° eine *Zunahme* der Induktion um 868 Proz. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf Tab. B p. 884 verwiesen.

Schließlich sei noch hervorgehoben, daß auch hier, wie bei den früheren Untersuchungen im Dilatometer, die Anomalien während des *Astieges* der Temperatur stets einen größeren Umfang annahmen als während der Abkühlung; letztere ergab sogar in vielen Fällen einen ganz regelmäßigen Verlauf, ohne überhaupt ein Analogon zu einer eventuell bei steigender Temperatur erfolgten Anomalie erkennen zu lassen.

Auch in einer anderen Beziehung verdienen diese dilatometrischen Messungen noch besonderes Interesse: sie zeigten nämlich, daß infolge der häufigen und teilweise lang andauernden Erhitzung auf hohe Temperaturen (bis ca. 300° C.) nunmehr die Änderung der ferromagnetischen Natur dieser Bronzen meist überhaupt nicht mehr von einer anomalen Längenänderung begleitet war. Allerdings wäre es in einzelnen Fällen

Tabelle B. 1)

Guß Nr.	Induktion \mathcal{B} vor dem Erhitzen	Nach dem Erhitzen bis 520°			Induktion \mathcal{B} nach d. Erhitzen	
		Zunahme d. Indukt. in Proz. bei 20°	Dauernde der Länge in Proz.	Änderung des spez. Gewichtes in Proz.		
M 8	170	+ 11,1	− 0,061 ₅	+ 0,18 ₅	194	Nach dem 1. Erhitzen
	194	+ 369,1	− 0,07 ₇	+ 0,23 ₁	910	„ „ 2. „
M 8	374	− 28,3	− 0,32 ₃	+ 0,96 ₉	268	
P 6 ²⁾	622	− 98,5	+ 0,15 ₄	− 0,46 ₂	9,5	„ „ 1. „
	9,5	+ 868,4	− 0,21 ₅	+ 0,64 ₆	92	„ „ 2. „
2	789	− 97,6	+ 0,20	− 0,60	19,2	
36	198	− 94,6	+ 0,41 ₅	− 1,24 ₆	10,6	
1	259	− 42,9	− 0,04 ₆	+ 0,13 ₈	148	
71	68,1	− 77,5	− 0,35 ₄	+ 1,06 ₁	15,8	

auch möglich, daß neuere, eventuell durch die Abkühlungsversuche erzeugte Strukturänderungen noch weiterhin Steigerung der kritischen Temperatur über den zuletzt bestimmten Wert hinaus zur Folge hatten, so daß nunmehr vielleicht eine bedeutende Anomalie *oberhalb* 300° der magnetischen Umwandlung entsprechen würde.

Im einzelnen ergaben diese dilatometrischen Aufnahmen bis ca. 520° folgende Resultate, welche zudem in Fig. 7 teilweise graphisch dargestellt sind:

1) Zum Vergleiche seien die Volumänderungen angegeben, welche den Umwandlungen der Eisen-Kohlenstofflegierungen parallel laufen. Charpy und Grenet fanden (Bulletin de la Société d'Encouragement 104. p. 464. 1903) für eine Probe mit 0,03 Proz. C bei der Umwandlung des β -Eisens in γ -Eisen (880°) die Volumkontraktion von 0,24 Proz. Die Volumänderung bei der Umwandlung von α -Eisen in β -Eisen (770°) hat nach Le Chatelier und Grenet einen nicht merklichen Wert. Die Goresche Längenänderung des Eisens, welche der Spaltung bez. Bildung des Martensits entspricht, fand Charpy bei Proben mit 0,64—0,93 C bei 690° zu 0,13 Proz. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß sich mit meinem Dilatometer (vgl. oben p. 859) unter Verwendung eines am Spiegel reflektierten Strahles einer Bogenlampe und bei einem Skalenabstande von ca. 6 m das Goresche Phänomen sehr schön objektiv demonstrieren läßt.

2) Temperaturanstieg beim *ersten* Erhitzen nur bis 480°.

M 8: Minimale Kontraktion bei $110-120^{\circ}$, Ausdehnung verläuft sonst sozusagen regelmäßig¹⁾, ohne selbst die Änderung der magnetischen Modifikation anzuzeigen. Eine zweite Untersuchung bis 520° ergab eine minimale Kontraktion bei 140° , sonst ebenfalls regelmäßigen Verlauf. Ferner traten nach Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur beide Male dauernde Volumkontraktionen auf; entsprechend ergaben sich bleibende Längenänderungen von $\frac{4}{100}$ bez. $\frac{5}{100}$ mm (0,061₅ bez. 0,077 Proz., mithin *dauernde* Zunahme des spezifischen Gewichtes²⁾ um 0,18₅ bez. 0,23₁ Proz.); gleichzeitig — im Gegensatz zur *ersten* Dilatation nach dem Guß — erfolgte bedeutende Zunahme der Induktion um 14,1 bez. 369 Proz.

Interessant ist die anomale Strukturänderung bei 120 bez. 140° , da bei jenen Temperaturen ursprünglich nach dem Guß der Verlust der ferromagnetischen Eigenschaften eintrat. Eine neue ballistische Aufnahme (Fig. 1, Kurve VIII, p. 886) ergab zwischen 120 und 140° auch bedeutende Schwankungen der Induktionskurve, zeigte indessen, daß der magnetische Umwandlungspunkt noch sehr hoch gelegen war. Bei 160° wurde daher der Versuch abgebrochen, die Induktion betrug daselbst noch 690 abs. Einheiten.

M 8: Dauernde Kontraktion um 0,21 mm (0,32₃ Proz.) und Abnahme der Induktion um 28,3 Proz. Während des Temperaturanstieges geringe anomale Kontraktion bei 110 bis 120° — analog wie bei M 8 — und bei $340-380^{\circ}$; Dilatation sonst regelmäßig.

P 6: Temperaturanstieg nur bis 480° . Ausdehnung (Fig. 7, Kurve 4) nahezu regelmäßig bis ca. 400° ; von dort bis 480° tritt deutlich eine Periode anomaler Dilatation hervor. Nach Abkühlen war Bronze so gut wie unmagnetisierbar; dauernde Längendilatation von 0,10 mm (0,15₁ Proz.). *Vollkommen* verschieden verhielt sich P 6 bei einem nochmaligen Temperaturanstieg bis 520° (Fig. 7, Kurve 5), wobei sich dauernde Verkürzung um 0,14 mm

1) Wenn hier und im folgenden von einem regelmäßigen Verlaufe der Dilatation gesprochen wird, so ist von den mehr oder minder häufigen, aber äußerst geringen Schwankungen abgesehen, welche nur noch eben an der Grenze der Beobachtungsmöglichkeit (p. 859) auftraten und daher einer sicheren Feststellung nicht mehr zugänglich waren.

2) Vgl. Fußnote 3 p. 868.

(0,215 Proz.) und Verstärkung der Induktion um 868 Proz. ergab. Bei etwa 420° begann eine anomale Kontraktion, die bei 520° noch nicht beendet war. Während des Abstiegs der Temperatur geringe anomale Dilatation bei etwa 420° .

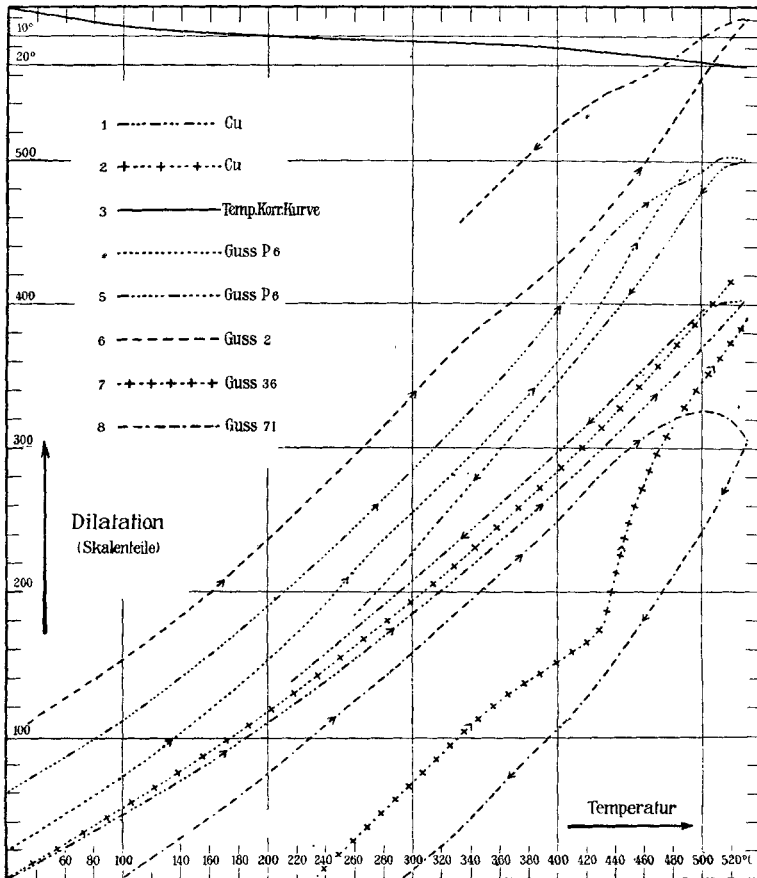


Fig. 7. ¹⁾

Guß 2: (Fig. 7, Kurve 6). Kontraktionsperiode bei 320 bis 390° und Periode anomaler Dilatation bei 430 — 520° ; beim Abkühlen bedeutende anomale Dilatation von 480 — 440° . Nachher war Guß 2 nahezu unmagnetisierbar und ergab dauernde Verlängerung um $0,13$ mm (0,20 Proz.).

1) Wegen Bedeutung der Kurven 1 und 2 bez. 3 vgl. p. 862 u. 863.

Guß 36: (Fig. 7, Kurve 7.) Bei $330-420^{\circ}$ anomale Kontraktion, dann bedeutende anomale Dilatation bis 470° . Abstieg unregelmäßig, jedoch ohne scharf ausgeprägte Punkte. Nachher Bronze sozusagen unmagnetisierbar; bedeutende dauernde Längenänderung (Dilatation) von 0,27 mm (0,41₆ Proz.)

Guß 1: Dauernde Verkürzung um 0,03 mm (0,04₆ Proz.) und Abnahme der Magnetisierbarkeit. Während der Ausdehnung geringe Kontraktion bei 260° und längere Kontraktionsperiode von $440-480^{\circ}$.

Guß 71: (Fig. 7, Kurve 8.) Minimale Kontraktion bei $250-280^{\circ}$, dann von 430° ab Periode ganz bedeutender Anomalie (Kontraktion). Nachher Bronze fast unmagnetisierbar, zeigte ferner dauernde Verkürzung um 0,23 mm (0,35₄ Proz.).

4. Abkühlungsversuche II.

Zunächst wurden jetzt während *langsamer* Abkühlung mit Äther-Kohlensäure bis zu einer Temperatur von -60° einige ballistische Messungen angestellt: dieselben ließen zuweilen (z. B. bei P 6) äußerst *labile* Zustände erkennen, ergaben jedoch nach Wiedererwärmung auf 20° nur wenig veränderte Induktionswerte, ausgenommen bei Guß 2 und Guß 71, die eine Änderung um 41 bez. 12,4 Proz. aufwiesen. Nunmehr versuchte ich noch, die durch die Dilatation bis 520° geschwächten bez. nahezu unmagnetisierbar gewordenen Bronzen durch Abkühlung bis -189° wieder in einen stärker magnetisierbaren Zustand zu versetzen, indessen ergaben auch diese Versuche im allgemeinen keinen bedeutenden Einfluß. (Guß 2 und Guß 71 nahmen hierbei wieder diejenigen Werte der Magnetisierbarkeit an, die sie bereits bei Beginn der Abkühlungsversuche besessen hatten, woraus man also schließen darf, daß die obigen, nach der Abkühlung mit Äther-Kohlensäure bestehenden, großen Induktionsänderungen nur durch labile Zustände bedingt wurden.) Ferner zeigten sich auch sozusagen keine Änderungen der magnetischen Eigenschaften, als diese Abkühlungsversuche nochmals unter *dauernder* Wirkung eines magnetischen Wechselfeldes von ca. 100 abs. Einh. und 30 Wechseln pro Sekunde wiederholt wurden. Hierbei befanden sich sämtliche Probestücke in einer engen Magnetisierungsspule und wurden mit letzterer zusammen den tiefen Temperaturen ausgesetzt.

Die Abkühlung geschah in der Weise, daß zunächst mit Äther-Kohlensäure bis -55° *langsam* vorgekühlt und weiterhin mit flüssiger Luft die Temperatur *langsam* bis -165° erniedrigt wurde; alsdann kam zu den Stäben selbst noch flüssige Luft und erzeugte so eine — diesmal allerdings *schnelle* — Abkühlung bis -189°C .

Hiermit wurden die Versuche an den sieben *neuen* Aluminium-Manganbronzen abgeschlossen. Zum Vergleich ist noch in Tabelle A, Kolumne 7 (p. 864) eine kurze Beschreibung der schließlichen Struktur der Bronzen nach den vielen thermischen Behandlungen gegeben. Unmittelbar nach dem Guß waren sämtliche Proben mehr oder weniger feinkörnig-kristallinisch; Kolumne 7 zeigt also deutlich, wie sehr sich bei einigen Legierungen auch das makroskopische Gefüge geändert hat: so war z. B. Guß 36 zum Schluß ganz homogen wie „naturharter“ Stahl und zersplitterte sehr leicht. Zudem hatte bei mehreren Bronzen auch die anfänglich nicht unbeachtliche Festigkeit *sehr* gelitten (vgl. Guß 36).

5. Zusammenfassung.

Zum Schlusse will ich die Ergebnisse der hauptsächlichsten Beobachtungen noch einmal kurz zusammenfassen; im übrigen mögen die vorigen *Einzeldarstellungen* genügen, soweit dieselben kein zusammenfassendes Urteil ermöglichen. Hier müssen teilweise noch weitere Versuche zur Ergänzung angestellt werden, teilweise müssen auch Untersuchungen in *anderer Richtung* erst eine Aufklärung über die Konstitution dieser ganzen Körpergruppe bringen. Alsdann dürften manche der obigen einzelnen Versuchsergebnisse wohl noch dazu geeignet sein, um als Material beim Aufbau weiterer Schlüsse Verwendung zu finden.

1. Zunächst wurde die Erwärmung der Bronzen nur um wenige Grad über die kritische Temperatur der magnetischen Umwandlung hinaus ausgedehnt; hierbei ließen die ballistischen Aufnahmen während sämtlicher Versuchsreihen erkennen, daß sich die *ungealterten* Legierungen fast durchweg in einem Zustande mehr oder minder großen *labilen* Gleichgewichts befanden; in erster Linie aber zeigten die Bronzen eine geradezu enorme Abhängigkeit von ihrer thermischen Vorgeschichte:

Besonders auffallend ist, daß selbst die Lage der magnetischen Umwandlung sehr stark mit der Vorgeschichte der Legierung variiert, und zwar hatte jede erneute Erhitzung bis zum magnetischen Umwandlungspunkt und darauf folgende Abkühlung in den meisten Fällen ein Steigen der kritischen Temperatur zur Folge¹⁾. Bemerkenswert ist in dieser Hinsicht das Verhalten der *ungealterten* bleihaltigen Bronzen M 8 und P 6, bei denen sich *plötzliche* Verschiebungen des Umwandlungspunktes um nahezu 100° ergaben (vgl. hier p. 867 und p. 874).

2. Mit dem Verschwinden bez. Wiederauftreten der *ferromagnetischen* Eigenschaften war in vielen Fällen eine äußerst geringe Anomalie der Ausdehnung verbunden, und zwar eine anomale Kontraktion beim Erhitzen und eine Dilatation während der Abkühlung. Die Versuchsergebnisse zeigen ferner, daß fast stets die Zusammenziehung beim Erhitzen größer war wie die Ausdehnung beim Abkühlen; letztere trat vielfach überhaupt nicht in Erscheinung. Nach wiederholtem oder lang andauerndem Erhitzen machte sich die Änderung des *magnetischen* Zustandes der Bronzen im Dilatometer meistens überhaupt nicht mehr bemerkbar.

3. Die Temperaturhysterese des magnetischen Umwandlungspunktes schwankte bei den untersuchten Legierungen zwischen 5 und ca. 30° ; indessen zeigten die ungealterten bleihaltigen Bronzen *vor der bedeutenden* Verschiebung ihrer kritischen Temperatur stets nur die minimalen Werte von etwa $5\text{--}10^{\circ}$.

1) Von besonderem Interesse würde in dieser Beziehung die Kenntnis der erstmaligen Lage und das Verhalten der kritischen Temperatur bei *zuvor gealterten* Bronzen sein (vgl. M 8, p. 871). Das Wandern des ursprünglichen Umwandlungspunktes der *ungealterten* Bronzen zu Werten höherer Temperatur und die bei der „Alterung“ vor sich gehenden Prozesse sind anscheinend ihrem Wesen nach eng verwandte, wenn nicht gleiche Vorgänge: die nach dem Guß mehr oder weniger labile Legierung wird durch wiederholtes oder lang andauerndes Erhitzen auf nicht allzu hohe Temperaturen in einen Zustand stabileren Gleichgewichtes übergeführt, dessen Umwandlungspunkt höher gelegen ist. Wählt man hierbei zum Erhitzen eine passende Temperatur („Temperatur-Optimum“, vgl. Marb. Gesellschaftsschrift p. 246. 1903), so kann sich gleichzeitig Verstärkung der Magnetisierbarkeit ergeben. Das Studium der Umwandlungspunkte scheint demnach die Aufklärung der bisher noch wenig bekannten Alterungserscheinungen der Heuslerschen Bronzen um vieles näher zu bringen.

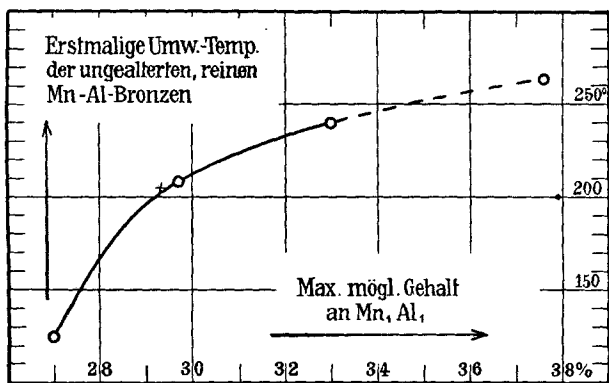
4. Nach vorausgehender Erhitzung und alsdann erfolgender Abkühlung auf Zimmertemperatur ergab sich teils Verstärkung, teils Schwächung der Suszeptibilität, auch waren zuweilen minimale *dauernde* Volumänderungen zu konstatieren.

5. Völlig abweichend verhielten sich die Heuslerschen Bronzen, wenn die Erwärmung bis ca. 520° fortgesetzt wurde; vielfach traten dann *oberhalb* des magnetischen Umwandlungspunktes ganz bedeutende Anomalien der Ausdehnung auf, welche z. T. selbst nach Abkühlung auf Zimmertemperatur noch irreversibel waren und in allen Fällen mehr oder minder bedeutende *dauernde* Volumänderungen ergaben. Zudem trat meist völliger Verlust oder bedeutende Schwächung der ferromagnetischen Eigenschaften ein, in einigen wenigen Fällen allerdings auch bedeutende Zunahme der Suszeptibilität. Versuche, die magnetisch geschwächten Bronzen nunmehr durch Abkühlung bis -189° und gleichzeitige magnetische Molekularschütterungen wieder in einen Zustand größerer Magnetisierbarkeit zurückzuführen, hatten sozusagen gar keinen Erfolg.

6. Die Änderung der *ferromagnetischen* Natur trat dilatometrisch während des Temperaturanstieges nur durch Kontraktion hervor; entsprechend gab sich während der Abkühlung eine event. vorhandene Anomalie nur durch Dilatation zu erkennen. Die Strukturumwandlungen *oberhalb* der kritischen Temperatur hatten dagegen zuweilen auch bei steigender Temperatur anomale Dilatation und bei Temperaturabnahme anomale Kontraktion zur Folge. Andererseits nahmen auch hier die Anomalien während der Ausdehnung fast stets einen größeren Umfang an als solche während der Abkühlung; letztere blieben sogar in manchen Fällen gänzlich aus.

7. Wie in den Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. (5. p. 221 u. 222. 1903) und in der Marburger Gesellschaftsschrift (I. c. Bd. 13. Abt. 5. 1903) ausgeführt ist, haben die magnetometrischen Untersuchungen der Heuslerschen Legierungen zu der Annahme geführt, eine Atomkombination gleicher Atome Mn_1Al_1 als den *magnetisch* wirksamen Faktor anzunehmen; hierbei würde dann das Kupfer und ganz ebenso das überschüssig vorhandene Mangan bez. Aluminium, sowie die Spuren Eisen und Blei als Lösungsmittel fungieren. Unter Annahme dieser Voraussetzung sind in Tabelle A (Kolumne 4, p. 864) die *maxi-*

mal möglichen Prozentgehalte an Mn_1Al_1 für die einzelnen Bronzen berechnet — hierbei resultiert für Guß 36 ein Überschuß an Mangan, für alle übrigen Legierungen dagegen ein Überschuß an Aluminium (Kolumne 5) —; ferner sind in Kolumne 6 (Tab. A) die *erstmaligen* Umwandlungspunkte der sieben Legierungen verzeichnet. Man ersieht daraus, daß bei den *ungealterten bleilosen* Bronzen die ursprüngliche Umwandlungstemperatur erst schneller, nachher langsamer mit Zunahme der maximal möglichen Konzentration an Mn_1Al_1 steigt. In Fig. 8

Fig. 8. ¹⁾

sind diese vier Werte der erstmaligen kritischen Temperatur als Funktion des in Tabelle A, Kolumne 5 (p. 864) angegebenen, maximal möglichen Gehaltes an Mn_1Al_1 aufgezeichnet: man erkennt hieraus, daß bei den vier ungealterten, bleilosen Bronzen die Abhängigkeit der ursprünglichen, möglichst bald nach dem Guß bestimmten kritischen Temperatur von dem $MnAl$ -Gehalt nicht mehr den Gesetzmäßigkeiten unterliegt, welche für verdünnte Lösungen gelten.

Möglicherweise sind diese Abweichungen zum großen Teile durch die hohen Konzentrationen bedingt, andererseits können sie teilweise durch den Einfluß der Beimengungen erzeugt sein, in erster Linie also durch freies²⁾ Mangan bez. Aluminium,

1) Vgl. Fußnote 1 auf p. 870.

2) Freies Mn bez. Al wird zunächst durch die Zusammensetzung der Bronze bedingt, könnte andererseits aber auch durch teilweise Dissoziation des vorhandenen Mn_1Al_1 sich bilden.

nebenbei aber auch durch die Spuren Eisen und Blei. Daß speziell geringe Mengen von Blei als Fremdkörper bereits eine bedeutende Erniedrigung des Umwandlungspunktes zur Folge haben können, hat ja Hr. Heusler schon früher durch Versuche¹⁾ festgestellt, auch zeigen dies von neuem die Untersuchungen der beiden *ungealterten* bleihaltigen Bronzen M 8 und P 6 (Tab. A, p. 864). In welcher Richtung jedoch das Eisen und namentlich das freie Mangan bez. Aluminium die Lage der erstmaligen kritischen Temperatur beeinflußt, ist uns vorläufig noch völlig unbekannt.

In dieser Hinsicht aber dürfte es sich empfehlen, theoretische Spekulationen nach Möglichkeit zu vermeiden, bevor zahlreiche andere Untersuchungen dieser Bronzen eine breitere und vor allem festere Basis zum Aufbau einer Theorie geschaffen haben.

Übrigens hat auch Hr. Heusler bereits Vorversuche¹⁾ über die Abhängigkeit der kritischen Temperaturen von der Zusammensetzung der Bronzen angestellt. Auf Grund derselben glaubte er annehmen zu dürfen, daß die Umwandlungspunkte im allgemeinen mit steigendem Mangangehalt und bei gleichem Mangangehalt mit steigendem Aluminiumgehalt steigen. Diese Art der Abhängigkeit könnte — wie vorliegende Untersuchungen zeigen — natürlich nur von den *erstmaligen* Umwandlungstemperaturen nach dem Guß gelten; indessen wird sie durch die obigen Versuchsergebnisse der vier bleilosen Legierungen nur zum Teil bestätigt. Eine Ausnahme macht Guß 36, welcher einen Überschuß an *Mangan* aufweist, während sämtliche übrigen Bronzen überschüssiges *Aluminium* enthielten: Guß 36 besitzt nämlich den höchsten vorkommenden Prozentgehalt an Mn, ergibt aber trotzdem keineswegs den höchsten primären Umwandlungspunkt (vgl. Tab. A).

V. Versuche an alten Aluminium-Manganbronzen.

1. Dilatometrische Messungen bis ca. 515°.

(Vgl. Fig. 9, p. 895; ferner Tab. C, p. 894).

Wie oben (p. 858) bereits mitgeteilt wurde, standen mir von den früheren magnetometrischen Messungen der Herren

1) Marburger Gesellschaftsschrift, I. c. p. 261. 1903.

W. Starck und E. Haupt noch elf alte Güsse zur Verfügung, welche ich ebenfalls im Dilatometer bis zu einer Temperatur von ca. 515° C. untersuchte. Da jedoch ihre zum Teil sehr wechselvolle Vorgeschichte — speziell wegen der vorgenommenen Magnetisierungen — nicht in allen Punkten gegeben ist, so will ich von diesen dilatometrischen Ergebnissen nur diejenigen kurz mitteilen, welche *oberhalb* 350° C. erhalten wurden, nachdem also die Verwandlung des magnetisierbaren in den unmagnetisierbaren Zustand wohl meistens als beendet angenommen werden darf.

Die Längen dieser elf Probestäbe betrugen ca. 60 bez. ca. 50 mm, wie aus Tab. C zu entnehmen ist; dementsprechend kamen als Vergleichsobjekte zwei Kupferstäbe von obigen Längen zur Messung, deren Dilatationskurven, und zwar sowohl bei *stetig* (Kurve 1 bez. 4) wie bei *sprungweise* (Kurve 2 bez. 5) variierender Temperatur in Fig. 9 (p. 895) wiedergegeben sind. Hieraus resultieren dann die beiden aufsteigenden Temperatur-Korrektionskurven 3 bez. 6, welche Stäbe von 60 bez. 50 mm Länge bei *nicht* stationärem Verfahren gegenüber Aufnahmen mit stationären Temperaturpunkten ergeben. Die für eine jede Probe in Betracht kommende Korrektionskurve ist zudem in Fig. 9 hinter den Bezeichnungen der einzelnen Bronzen in Klammern noch angegeben. Weiterhin noch Korrektion wegen des „herausragenden Fadens“ (vgl. p. 863). Alle übrigen Daten: Zusammensetzung, Vorgeschichte und Magnetisierbarkeit dieser Legierungen, sind in der Tabelle C (p. 894) zusammengestellt.

Bei den dilatometrisch-ballistischen Untersuchungen der *neuen* Güsse war nur die Methode mit *stetig* gesteigerter Temperatur zur Anwendung gekommen; bei diesen *alten* Güssen wurden nun auch einige Messungen mit *stationären* Temperaturpunkten durchgeführt und zwar bei den Bronzen: Guß b, Guß 23 und Guß 30; letztere ergeben dabei bis 515° vollständig normale Verhältnisse.

Alle übrigen Bronzen sind nach der gewöhnlichen Methode untersucht und lieferten folgende Resultate: Regelmäßig war die Ausdehnung nur bei Guß 34 und 45, die anderen Güsse zeigten sämtlich einen anomalen Verlauf der Dilatation.

Guß 33 (Kurve 7 mit *einfachem* Pfeil) wurde zunächst nur bis 410° erhitzt, da momentan kein hochgradiges Thermometer

Tabelle C.

Guß Nr.	Länge in mm	Zusammensetzung ¹⁾		Vorgeschichte ¹⁾	Magnetisierbarkeit ¹⁾ vor den dilatometr. Messungen bei $\delta = 150$ abs. Einh.	Untersuchungen ²⁾ im Dilatometer bis 500°	Fig. 9, Kurve Nr.
		Mn	Al				
23	49,5	14,5	5,0	{ nicht gealtert; ganz alte Probe vom 27. II. 1899		Stationäre Temp.-Punkte Ausdehnung regelmäßig	7
30	52,0	28,3	5,8 ²⁾	{ erhitzt auf e (~60 St. 140°, zuletzt 150°)	1625	{ Stationäre Temp.-Punkte Ausdehnung regelmäßig $T_e = 290-410^\circ$	
33	60,5	24,4	13,8	{ nach dem Erstarren	4900		
34	50,8	28,1	3,6	{ 2 Tage in siedendem Toluol erhitzt	unmagnetisierbar	Ausdehnung regelmäßig	
35	60,2	27,7	5,7	{ }	etwas stärk. magnetisierbar als Guß 34	$T_e = 350-430^\circ$	
39	60,2	27,4	11,1	{ α_1 (9 St. 180°, 1 St. bis 212° steigend); α_1 erhitzt auf e (60 St. 140—150°)	4425	$T_e = 400-515^\circ$	9
Ersatz 44	60,2	25—26	13	{ nicht gealtert, Probe unnorm.	2850	{ $T_e = 410-515^\circ$ $T_e = 330-300^\circ$	10
45	50,2	13,5	6—7	{ wurde erst auf α_1 , dann auf e erhitzt		Ausdehnung regelmäßig	
a ⁴⁾	60,2	26	0	{ erhitzt auf e	nicht meßbar	$T_e = 410-450^\circ$	11
b ⁴⁾	49,5	27,6	0	{ erhitzt auf e	nicht meßbar	{ Stationäre Temp.-Punkte Ausdehnung regelmäßig	12
50 ⁵⁾	50,2	23	20 Sb	{ erhitzt auf α_1		{ $T_e = 420-450^\circ$ $T_e = 410-380^\circ$	

1) Diese Angaben entstammen größtenteils den Messungen der Herren W. Starck und E. Haupt, Marburger Gesellschaftsschrift 1903. p. 263—265.

2) Al-Bestimmung ungenau (vgl. Marburger Gesellschaftsschrift 1903. p. 264).

3) Bezeichnungen: T_e und T_a = Temperaturen *anormal* Ausdehnung bei steigender bez. fallender Temperatur.

4) Guß a und Guß b sind aluminiumfreies Mangankupfer mit 0,6 bez. 1,2 Proz. Eisen.

5) Besprechung dieser Antimon-Manganbronze in Kap. VI, p. 897.

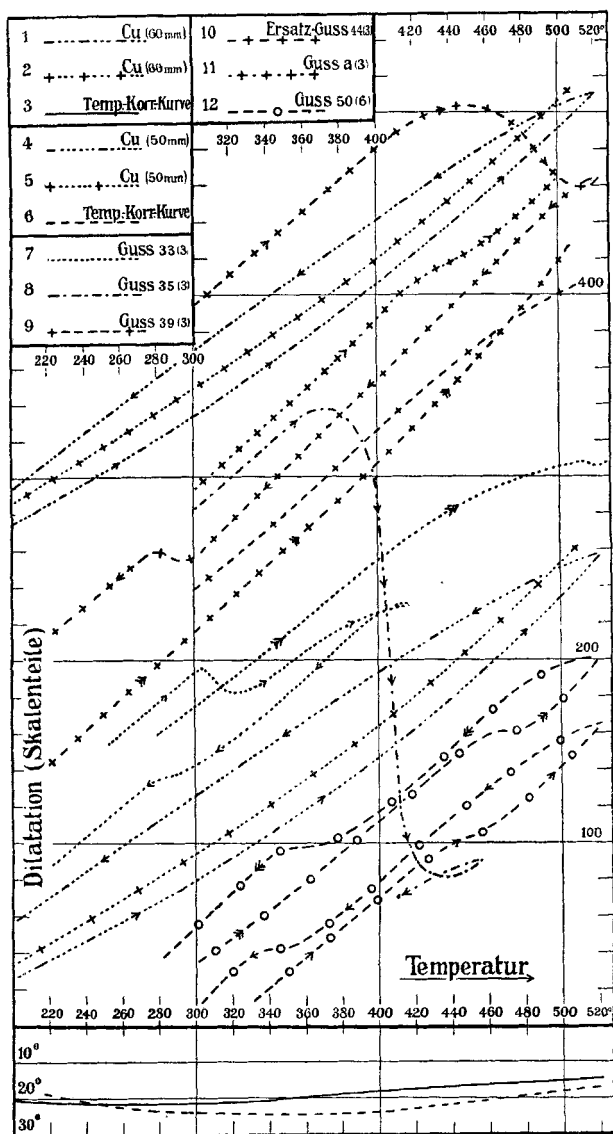


Fig. 9.1)

1) Wegen Bedeutung der Kurven 1 und 2 bez. 4 und 5 und insbesondere 3 bez. 6 in Fig. 9 vgl. p. 862 und 863. — Die hinter den Bezeichnungen der einzelnen Bronzen eingeklammerten Zahlen geben die Nummer der jeweiligen Temperatur-Korrektionskurve an.

zur Hand war; es zeigte sich bei $290-315^{\circ}$ eine *bedeutende* anomale Kontraktion und weiterhin bis 410° noch geringere Kontraktion; während der Abkühlung geringe Dilatation bei $350-310^{\circ}$. Wesentlich verschieden verhielt sich die Legierung alsdann bei einem zweiten Temperaturanstieg bis 515° (Kurve 7 mit *doppeltem* Pfeil); die Ausdehnung war nunmehr regelmäßig bis etwa 375° und zeigte erst von dort bis 515° eine geringe Anomalie (Kontraktion). Abstieg regelmäßig.

Guß 35 (Kurve 8) gab einen sehr interessanten Fall: anomale Kontraktion zwischen 350 und 430° , dabei zog sich der Probestab in einem Intervall von etwa 40° ($370-410^{\circ}$) um einen Betrag zusammen, welcher etwa $\frac{5}{4}$ der von $50-350^{\circ}$ erfolgten Ausdehnung entsprach. Abkühlung regelmäßig, bis Zimmertemperatur war diese bedeutende Strukturumwandlung also wahrscheinlich irreversibel. *Bedeutende dauernde* Volumkontraktion entsprechend einer dauernden Zunahme des spezifischen Gewichtes um 4,2 Proz.!

Guß 39 (Kurve 9) zeigte von $400-515^{\circ}$ geringe Kontraktion, Abstieg regelmäßig.

Guß 44 (Kurve 10 mit *einfachem* Pfeil). Bedeutende Anomalie bei $410-515^{\circ}$. Während der Abkühlung Dilatation bei $330-300^{\circ}$. Eine neue Versuchsreihe (Kurve 10 mit *doppeltem* Pfeil) ergab nunmehr bis 515° regelmäßige Ausdehnung.

Guß a, aluminiumfreies Mangankupfer (Kurve 11): Ganz geringe anomale Kontraktion bei $410-450^{\circ}$.

Diese Resultate sind in Fig. 9¹⁾ im wesentlichen wiedergegeben, es fehlen nur diejenigen Bronzen, welche einen regelmäßigen Verlauf der Ausdehnung zeigten. Desgleichen ist bei den übrigen Legierungen der absteigende Ast dort weggelassen worden, wo keine Anomalie verzeichnet wurde; eine *zweite* Aufnahme im Dilatometer ergab dann in sämtlichen Fällen auch beim *Erhitzen* eine vollständig regelmäßige Ausdehnungskurve.

Nunmehr stellte ich mit den Bronzen 30, 33, 39, 45 und 50 noch einige Abkühlungsversuche an. Diese Legierungen wurden zunächst bis -165° ganz *langsam* und dann noch bis -189° *schnell* abgekühlt (vgl. p. 888). Nach Wieder-

1) Vgl. Anm. 1 p. 895.

erwärmung auf Zimmertemperatur zeigte sich jedoch — mit Ausnahme von Guß 33 — bei keiner Probe eine Änderung der Magnetisierbarkeit; Guß 33 hingegen ergab eine Zunahme der Magnetisierbarkeit um etwa 50 Proz.

Schließlich wurden sämtliche Bronzen nochmals in obiger Weise abgekühlt unter gleichzeitiger *dauernder* Wirkung eines magnetischen Wechselfeldes von ca. 100 C.G.S. und 30 Wechseln pro Sekunde. Diese Versuche brachten indessen keine neuen Resultate.

Übrigens zeigte sich auch, daß *nach* der Dilatation bis 515° von diesen fünf Legierungen nur Guß 45 sozusagen unmagnetisierbar war, die übrigen vier besaßen teilweise (z. B. Guß 39) noch beträchtliche Magnetisierbarkeit.

VI. Versuche an Zinn-, Antimon- und Wismutbronzen.

(Vgl. Fig. 9, p. 895, ferner Tab. C, p. 894 und Tab. D, p. 898.)

Zusammen mit den in Kap. V beschriebenen *alten* Aluminium-Manganbronzen wurde auch die Antimonbronze 50 untersucht, deren Zusammensetzung und Vorgeschichte aus Tab. C zu ersehen ist. Hierbei ergab die dilatometrische Untersuchung bis 515° folgende Resultate (Fig. 9, Kurve 12 mit *einfachem* Pfeil): Es zeigte sich anomale Kontraktion bei 420 bis 450° und während der Abkühlung anomale Dilatation bei 410 bis 380° . Diese Umwandlung scheint ziemlich reversibel zu sein. Eine neue Dilatation bis 515° (Fig. 9, Kurve 12 mit *doppeltem* Pfeil) gab nahezu dieselben Verhältnisse; Anomalie bei 430 — 470° bez. 430 — 390° .

Nunmehr wurden mit Guß 50 noch Abkühlungsversuche bis -189° angestellt, indessen blieb hierdurch die Magnetisierbarkeit der Bronze unverändert.

Im Anschluß an obige Abkühlungsversuche untersuchte ich schließlich noch einige andere mit Zinn, bez. Antimon oder Wismut legierten Manganbronzen, deren Bezeichnung und Zusammensetzung in Tab. D gegeben ist. Magneto-metrische Messungen¹⁾ des Hrn. E. Haupt hatten ergeben, daß auch diese Legierungen — allerdings nur in geringem Maße — magnetisierbar sind.²⁾ Man könnte daher vermuten.

1) E. Haupt, Marburger Gesellschaftsschrift I. c. p. 255 u. 256. 1903.

2) Vgl. p. 850 und Fußnote 3 auf p. 849.

daß möglicherweise bei diesen Bronzen die Umwandlung der magnetischen Modifikation unmittelbar nach dem Guß verhältnismäßig tief gelegen ist, vielleicht nur wenige Grade über Zimmertemperatur. Abkühlung auf tiefere Temperaturen und Wiedererwärmung auf Zimmertemperatur könnten dann — in Analogie zu den *Aluminium*legierungen — eine Erhöhung des Umwandlungspunktes und somit Verstärkung der Magnetisierbarkeit bei Zimmertemperatur zur Folge haben.

Andererseits wäre es auch denkbar, daß die erstmalige Umwandlungstemperatur ϑ_a dieser Bronzen mehr oder weniger weit *unter* Zimmertemperatur, ϑ_c dagegen *oberhalb* Zimmertemperatur gelegen ist [große Hysteresis¹⁾ der kritischen Temperatur]. Durch Abkühlung auf tiefe Temperaturen und Wiedererwärmung würde alsdann die Probe eine stärkere Magnetisierbarkeit annehmen.

Versuche, auch solche unter Wirkung eines starken magnetischen Wechselfeldes, welche ich in dieser Hinsicht bis zu einer Temperatur von -189° anstellte²⁾, gaben jedoch obigen Vermutungen keine Stütze: hierbei blieb die Magnetisierbarkeit der Bronzen vollkommen unverändert.

Tabelle D.

Guß Nr.	Ungefähres Atomverhältnis	Die einstündige Erhitzung bei 515° ergab <i>dauernde</i>	
		Dilatation der Länge in Proz.	Abnahme des spez. Gew. in Proz.
9	1 Sn : 2 Mn	0,33	0,98
13	1 Sn : 3 Mn	0	0
10	1 Sn : 4 Mn	0,64	1,93
11	1 Sn : 6 Mn	0,48	1,45
56	1 Sb : 2 Mn	0,15	0,44
55	1 Sb : 4 Mn		
61	1 Bi : 4 Mn	1,66	4,98

1) Vgl. meine Inaug.-Diss. I. c., p. 69, ferner das Verhalten des 25 proz. Nickelstahles p. 89.

2) Vgl. p. 888.

Nunmehr erhitze ich sämtliche Probestücke noch eine Stunde lang bei einer Temperatur von 515° , um zu sehen, ob hierdurch vielleicht bedeutende Strukturumlagerungen stattfinden, die eine Verstärkung der Suszeptibilität zur Folge hätten. Nur bei Guß 56 traf diese Erwartung in ganz minimalem Maße zu, alle übrigen Bronzen ergaben neben *dauernder* Volumdilatation eine zum Teil sogar bedeutende Abnahme der Magnetisierbarkeit.

Die *dauernden* Änderungen der Längen bez. spezifischen Gewichte sind in Tab. D p. 898 zusammengestellt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, zum Schluß Hrn. F. Richarz meinen herzlichsten Dank auszusprechen für so manche wertvolle Anregung, insbesondere diejenige zur Ausführung der dilatometrischen Messungen; zudem stellte mir Hr. F. Richarz stets in liebenswürdigster Weise alle Mittel des Institutes zur Förderung der Versuche zur Verfügung.

Marburg i. H., Physik. Inst. d. Univ., Juni 1906.

(Eingegangen 11. Juni 1906.)
