

Studien über magnetisierbare Manganlegierungen.

Von

FR. HEUSLER und F. RICHARZ.

X.¹ Mitteilung: Über Mangan-Aluminium-Kupfer.

Mit 3 Figuren im Text.

Unsere gemeinsamen Untersuchungen über die magnetisierbaren Manganlegierungen sind zwar auch heute noch weiter denn je ihrem Abschlusse fern; aber die zahlreichen erhaltenen Einzelergebnisse haben doch im Laufe des vorigen Winters zu einem Resultat von so bedeutender allgemeiner Tragweite sowohl in physikalischer als in metallurgisch-chemischer Richtung geführt, daß wir es für richtig halten, heute nochmals in einer zusammenfassenden Abhandlung über die seit dem Jahre 1903 ausgeführten Untersuchungen zu berichten. Wir beschränken uns dabei für heute auf die Legierungen von Mangan, Aluminium und Kupfer.

Es sind fast 10 Jahre verflossen seitdem der eine von uns fand, daß 30 %iges Mangankupfer mit Aluminium legiert, eine

¹ I. FR. HEUSLER, Verh. d. D. Phys. Ges. 5 (1901), 219, 1903. II. FR. HEUSLER, W. STARCK und E. HAUPT, ebenda 5 (1903), 220. III. FR. HEUSLER, F. RICHARZ, W. STARCK und E. HAUPT, Schriften Naturf. Ges. Marburg [5] 13 (1904), 237—300. — N. G. Elwerts Verlag, Marburg; vgl. FR. HEUSLER, Verh. Gewerbevereins, S. 277, 1903 u. *Zeitschr. angew. Chem.* 1904, 260, sowie E. HAUPT, *Naturw. Rundschau* 21 (1906), 69—71. IV. E. TAKE, Naturf. Ges. Marburg, Sitzg. v. 13. Aug. 1904 und Verh. d. D. Phys. Ges. 7 (1905), 133—145. V. E. TAKE, Schriften d. Naturf. Ges. Marburg [6] 13 (1906), 299—404; N. G. Elwerts Verlag, Marburg und *Ann. Phys.* [4] 20 (1906), 849—899, sowie *Naturw. Rundschau* 22 (1907), 209—211. 221—223. VI. P. ASTEROTH, Inaug.-Diss., Marburg 1907; Verh. d. D. Phys. Ges. 10 (1908), 21—32; *Naturw. Rundschau* 23 (1908), 249—250. VII. H. FASSBENDER, Verh. d. D. Phys. Ges. 10 (1908), 256—266. VIII. FR. HEUSLER, Sitzg. d. Marb. Ges. vom 16. Juni 1908. W. PREUSSER, Inaug.-Diss., Marburg 1909. IX. F. RICHARZ, Sitzg. d. Marb. Ges. vom 5. August 1908.

stark magnetische Legierung ergibt. Im Jahre 1903 haben wir dann in einer ausführlichen Abhandlung gemeinsam mit den Herren W. STARCK und E. HAUPT die Ergebnisse unserer mehrjährigen Studien über diese und andere ferromagnetische Manganlegierungen veröffentlicht. Unsere auf Manganaluminiumkupfer bezüglichen Resultate sind bestätigt und erweitert worden durch die Herren GÜMLICH,¹ AUSTIN,² TAKE³ und HILL.⁴ Herr HADFIELD, welchem HEUSLER auf seinen Wunsch Proben seiner Manganaluminiumkupferlegierungen überlassen hatte, hat dieselben der British-Association⁵ vorgelegt und später in Gemeinschaft mit Herrn J. A. FLEMING⁶ 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 magnetisierbaren Manganlegierungen bezeichnet⁷ oder in denen wenigstens⁸ nicht erwähnt wird, daß die von FLEMING und HADFIELD mitgeteilten Tatsachen nur eine Bestätigung der von unseren Mitarbeitern W. STARCK und E. HAUPT ausgeführten Messungen bieten. Zu unserem lebhaften Bedauern müssen wir feststellen, daß die Herren FLEMING und HADFIELD unsere Abhandlungen nicht zitiert, auch nicht bemerkt haben, daß quantitative Messungen in großem Umfang bereits vorlagen.⁹ Es ist also nicht ausschließlich die Schuld der betreffenden Referenten, wenn sie so irreführende Referate verfaßt haben.

¹ GÜMLICH, *Drudes Ann.* 16 (1905), 535—550.

² L. AUSTIN, *Verh. d. D. Phys. Ges.* 6, 211 (1904).

³ TAKE, a. a. O.

⁴ HILL, *The Physical Review* (Lancaster, Pa., U.S.A.) 1905.

⁵ HADFIELD, *Chem. News* 90, 180; vgl. *Chem. Centrbl.* 1904 II, 1140. 1627

⁶ FLEMING und HADFIELD, *Proc. Roy. Soc.* 76 A (1905), 271.

⁷ *The Electrician* 1905; *Electrical World and Engineer* (New York 1. Juli 1905, S. 15); *Wiener elektrotechn. Neuigkeitsanzeiger* 1905, S. 79. 90.

⁸ Beiblätter zu *Ann. Phys.* 29 (1905), 967.

⁹ Ihre Abhandlung beginnt mit dem Satz:

„The exhibition by one of us (Mr. R. A. HADFIELD) at the British Association Meeting at Cambridge in 1904, of a Sample of a magnetic alloy first prepared by Dr. HEUSLER, composed of copper, aluminium, and manganese, having aroused considerable interest, we felt that the quantitative measurement of the principal magnetic constants of such a material would be of very considerable interest. We, therefore, undertook at the earliest moment experiments with this object in view . . .“

Wie schon früher von uns mitgeteilt wurde, hängt die Magnetisierbarkeit dieser Legierungen, welche aus 30 % igem Mangankupfer und Aluminium in wechselndem Verhältnis hergestellt wurden, ab:

1. von dem Aluminiumgehalt,
2. von dem Zustand der Legierung.

Wir haben die Versuche inzwischen ausgedehnt auf Legierungen mit relativ kleinerem Mangan- und höherem Kupfergehalt und andererseits haben wir das Glück gehabt, den Einfluß des Zustandes der Legierungen auf ihre magnetischen Eigenschaften noch sehr viel exakter festlegen zu können als dies bereits früher durch HEUSLER und HAUPT geschehen war.

Da die in letzterer Hinsicht erhaltenen Ergebnisse nicht nur ein außerordentliches physikalisches Interesse beanspruchen, sondern auch in methodischer Hinsicht — wegen der Schlußfolgerungen z. B., welche man aus dem magnetischen Verhalten von Legierungen auf ihre chemische Konstitution ziehen kann — bedeutende Tragweite besitzen, so sollen dieselben zuerst besprochen werden. Die betreffenden Versuchsreihen knüpfen an die neuerdings¹ von dem einen von uns aufgefundenen schmiedbaren Manganaluminiumbronzen an. Diese Legierungen, welche nur etwa 20 % und weniger Mangan und etwa 6 % und mehr Aluminium enthalten, sind in geschmiedetem Zustand bei Rotglut in kaltem Wasser oder Quecksilber abgeschreckt zunächst vollkommen unmagnetisch. Wenn man sie aber dann in siedendem Toluol oder schneller und bequemer in siedendem Xylol einige Stunden altert, dann wird schnell das Maximum der Magnetisierbarkeit erreicht, und zwar hat das so behandelte Material keine oder höchstens eine verschwindend kleine Hysteresis. (Fig. 1, Kurve 105 a.)

Läßt man aber dasselbe Schmiedestück rotglühend langsam erkalten, so hat dasselbe unmittelbar nach dem Erkalten polare Eigenschaften und wird bei nachfolgendem Altern auch in annähernd gleichem Maße magnetisierbar wie in dem erstgenannten Fall, aber es besitzt eine um so stärkere Hysterese, je langsamer es die Umwandlungstemperatur bei der Erkalting durchlaufen hatte. Herr ASTEROTH² hat diese interessanten Versuchsreihen in seiner Dissertation beschrieben, welcher auch die in Fig. 1 dargestellten Magnetisierungskurven entnommen sind. Die Kurven

¹ HEUSLER, Naturf. Ges. Marb. Sitzungsber. 1905, S. 98.

² P. ASTEROTH, Inaug.-Diss., Marburg 1907, vgl. Verh. d. deutsch. Phys. Ges. 10 (1908), 21. *Naturw. Rundschau* 23, 249.

105b—105d₁ sind an Material aufgenommen, welches fortschreitend immer langsamer erkaltete. Die Kurve Nr. 105a entspricht dem hysteresisfreien Zustand; der absteigende Ast der Kurve fällt mit der

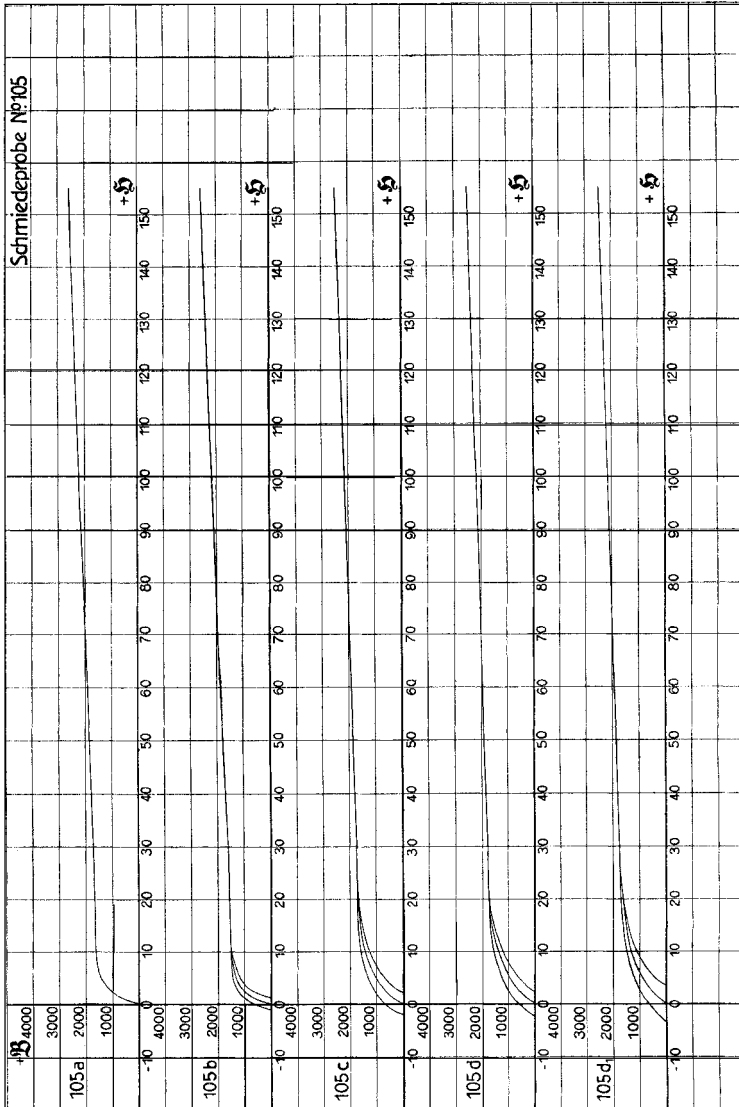


Fig. 1.

jungfräulichen Kurve zusammen. Es ist also zum erstenmal ein ferromagnetisches Material gefunden, welches diesem Ideal einer magnetisierbaren Substanz sehr nahe entspricht. Auch sind wohl zum erstenmal die

Bedingungen so exakt ermittelt, welche behufs Erzielung von großer oder kleiner Hysterese einzuhalten sind. Leider hat aber diese Legierung nur eine Induktion \mathfrak{B} von rund 2400 CGS-Einheiten bei einer Feldstärke $\mathfrak{H} = 150$ CGS. Dies entspricht einer maximalen Magnetisierungsintensität \mathfrak{J} (siehe S. 273) von rund 180 CGS.

Es ist bemerkenswert, daß diese schmiedbaren Manganaluminiumbronzes durch mehrfache Wiederholung der genannten Operationen anscheinend beliebig oft in eine der genannten physikalisch-chemischen Modifikationen übergeführt werden können. Die drei charakteristischen physikalischen Zustände dieser Legierungen nämlich:

- a) der labile schwach ferromagnetische,
 - b) der stark ferromagnetische Zustand mit verschwindend kleiner Hysterese.
 - c) der stark ferromagnetische mit starker Hysterese
- können also umkehrbar ineinander umgewandelt werden.

Auch die übrigen sog. HEUSLERSchen Legierungen sind unmittelbar nach der Herstellung vielfach in einem zwischen a und b oder zwischen a und c befindlichen Zustand. Es spielen da zufällige Bedingungen bei der Herstellung eine große Rolle, Bedingungen, welche man auch bei großer Erfahrung nur schwierig beherrscht, welche aber von fremden Experimentatoren nur selten und durch Zufall eingehalten werden dürften. Wenn z. B. die von FLEMING gefundenen Magnetisierungskurven so stark von den HAUPTSchen Messungen abweichen, so können wir daraus zwar einen Rückschluß machen auf die Art und Weise, wie HADFIELD die von FLEMING untersuchte Legierung hergestellt hat, beabsichtigen aber natürlich nicht, diesen Gegenstand hier weiter zu erörtern.

F. RICHARZ¹ hat die folgende Erklärung für das Verhalten der schmiedbaren Manganaluminiumbronzes gegeben.

„Die Hysterese kann erklärt werden dadurch, daß man annimmt, die Richtung der WILHELM WEBERSchen Molekularmagnete geschehe nur unter Überwindung eines reibungsähnlichen Widerstandes. Die HEUSLERSchen Legierungen, über ihren Umwandlungspunkt hinaus erhitzt, dann abgekühlt und gealtert, befinden sich je nach der Schnelligkeit des Abkühlens in verschiedenem Zustande. Man kann sich vorstellen, daß je nach den speziellen Verhältnissen bei der Abkühlung mehr oder weniger komplizierte Molekularaggregate

¹ Vgl. ASTEROTH, Inaug.-Diss. Marburg, 1907. Verh. d. deutsch. Phys. Ges. 1908, 29.

gebildet werden. Kühle ich sehr schnell ab, d. h. schrecke ich die über den magnetischen Umwandlungspunkt erhitzte Legierung in kaltem Wasser oder Quecksilber ab, so kann man annehmen, daß jetzt die Molekeln nicht die Zeit haben, alle zu komplizierteren Aggregaten zusammenzutreten, wie sie es bei langsamem Erkalten tun würden. Daß diese Abhängigkeit von der Erkalitungsgeschwindigkeit besteht, ist auch sonst bekannt; z. B. gehen manche Schmelzflüsse bei schnellem Abkühlen in den amorphen Zustand über, während sie nach langsamem Abkühlen eine krystalline Struktur erhalten. Der letztere Zustand ist aber gegenüber dem ersteren derjenige mit den komplizierteren Molekularaggregaten. Die Bildung komplizierterer Aggregate beim langsamen Abkühlen wird Molekeln hervorrufen, die nur mit größerer „Reibung“ den magnetischen Kräften folgen, also stärkere Hysterese aufweisen. Die nach dem Abschrecken existierenden einfacheren Molekeln werden mit geringerer oder gar keiner „Reibung“ den Feldkräften folgen.“

„Der Zustand der abgeschreckten und danach gealterten Legierungen ist demjenigen vollkommen elastischer Körper vergleichbar; der Zustand der langsam abgekühlten um so mehr den unvollkommen elastischen Körpern, je langsamer die Abkühlung war. Hieraus ist auch verständlich, daß die geschmiedeten Legierungen in magnetischer Beziehung vollkommener elastisch sind als die nach dem Guß nicht geschmiedeten. Durch das Schmieden wird der mit unregelmäßigen Spannungen und Lagerungszuständen behaftete Guß durchknetet.“

„Auch darüber, wie man sich den reibungsähnlichen Vorgang denken könnte, der die Ursache der Hysterese ist, sollen wenigstens einige Worte gesagt werden, die im Zusammenhange mit dem Vorhergehenden stehen. Man kann sich die Molekularmagnete bei ihrer Richtung nur ruckweise nachgebend denken; der Zustand bei Feldverstärkung vor einem solchen Ruck bedeutet dann Hysterese; und der Ruck selbst bedeutet Verwandlung von magnetischer in thermische Molekularenergie in dem Augenblicke, in dem er erfolgt. Auch hier sieht man wieder, daß komplizierterer Bau der Molekeln diese reibungsähnlich wirkenden „Rucke“ begünstigen wird.“

„Endlich gewinnen manche der vorstehenden Anschauungen noch größere Bestimmtheit, wenn man mit F. RICHARZ¹ annimmt, daß

¹ F. RICHARZ, Sitzungsber. d. Niederrhein. Ges. 47 (1890), 113. 114 u. ff.; *Wied. Ann.* 52 (1894), 410; *Naturw. Rundschau* 9 (1894), 276. 279; 23 (1908), 250.

der molekulare Magnetismus auf dem Vorhandensein von in kreisförmigen Bahnen sich bewegenden Elektronen beruht. Dann könnte ein und dieselbe Molekel magnetisierbar oder nicht magnetisierbar sein, je nachdem infolge konstitutiver innerer Änderungen derselben einzelne der elektrischen Elementarquanten, die sie enthält, in solchen Bahnen beweglich sind, und sich bewegen, oder nicht.“

Auf Grund dieser Überlegungen hat F. RICHARZ veranlaßt, daß im Marburger Physikalischen Institut an den HEUSLER-ASTEROOTHschen Legierungen in ihren drei Zuständen folgende Untersuchungen in Angriff genommen worden sind: Von Herrn Dr. E. TAKE der Zusammenhang der unvollkommenen magnetischen Weichheit mit unvollkommener Elastizität, von Herrn Prof. F. A. SCHULZE der Zusammenhang von Magnetisierbarkeit mit elektrischem Leitvermögen, und von Herrn cand. ERNST DIPPEL der Zusammenhang mit der spezifischen Wärme, letzterer im Hinblick auf Schlussfolgerungen aus seiner Theorie des Gesetzes von DULONG und PETIT.¹ Auch werden die Vorteile erprobt, welche an elektrischen Meßinstrumenten durch die Anbringung von hysteresefreien HEUSLER-ASTEROOTHschen Bronzen erwachsen.

Wie schon erwähnt, wird die Suszeptibilität der Manganaluminiumbronzen nicht nur durch die thermische Vorgeschichte der Legierung sondern in höherem Maße noch durch ihre chemische Zusammensetzung beeinflusst. Um den letzteren Einfluß kennen zu lernen, haben wir bei konstantem Mangankupfer-Einsatz die Menge des hinzugefügten Aluminiums variiert und im Anschluß an die alte HEUSLER-STARCK-HAUPTsche Versuchsreihe, bei welcher eine Mangankupferschmelze von 28—30 % Mangan mit wechselndem Zusatz von Aluminium versetzt wurde, in analoger Weise Schmelzen mit 20, 15 und weniger Prozenten Mangan geprüft. Dabei hatten wir uns der Mitarbeit des Herrn PREUSSER zu erfreuen, welcher über die physikalischen Einzelheiten seiner Arbeit an anderer Stelle berichten wird.²

Was die erstere Versuchsreihe anlangt, so sei daran erinnert, daß die aluminiumreicheren Glieder derselben glasartig hart und spröde waren. Daher hatten HEUSLER und HAUPT vorläufig Legierungen mit mehr als 14 % Aluminium nicht untersucht. Nunmehr hat Herr PREUSSER diese Lücke ausgefüllt, mußte sich dabei aller-

¹ F. RICHARZ, *Z. anorg. Chem.* 58 (1908), 359 und 59 (1908), 146, insbesondere 156 u. 157.

² W. PREUSSER, im Druck befindliche Marburger Inaugural-Dissertation.

dings mit viel Geduld wappnen, da die betreffenden Gußstücke nur mit Schmirgelpapier soweit abgeschliffen werden konnten, daß sie die zur Untersuchung erforderliche Form erhielten. HEUSLER und HAUPT hatten bereits gefunden, daß die Magnetisierbarkeit nur so lange zunimmt, bis der Aluminiumgehalt halb so hoch ist als der Mangangehalt, mit anderen Worten, bis diese Legierung auf 1 Atom Mangan 1 Atom Aluminium enthält. Herr PREUSSER konnte nunmehr feststellen, daß bei einem höheren Aluminiumgehalt die Suszeptibilität schnell abnimmt. Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht der von PREUSSER ergänzten HAUPTschen Versuchsreihe. Sie gibt die Sättigungswerte der Magnetisierungsintensitäten \mathfrak{S} in CGS-Einheiten an, im allgemeinen für Feldstärken $\mathfrak{H} = 150$ CGS.

Tabelle 1.

Konzentrationsreihe des 30 %igen Mangankupfers.

Guß-Nr.	Analyse		Magnet. Umwandlungspunkt °	Wärmestufe	Sättigungswert der Magnetisierung \mathfrak{S}	Beobachter
	Mn %	Al %				
34	28.1	3.6	—	vor d. Messung 2 Tage in sied. Toluol (110°) erhitzt	unmagnetisierbar	Haupt
35	27.7	5.7	—	dasselbe	schwach magnetis.	„
37	28.2	8.6	—	~100 Std. in Xylol (140 bis 150°), zuletzt in sied. Toluol erhitzt	226	„
36	29.5	9.6	—	2 Tage in sied. Toluol erhitzt	264	„
39	27.4	11.1	—	9 Std. auf 180°, 1 Std. bis 212°; 9 Std. auf 140—150° erhitzt	340	„
20	26.1	10.7	—	9 Std. auf 180°, 1 Std. bis 212°, 60 Std. auf 140 bis 150° erhitzt	$\mathfrak{S} = 100$ $\mathfrak{S} = 400.5$	„
43	27.1	12.3	—	60 Std. auf 140—150°	422	„
41	25.6	14.3	—	2 Tage in sied. Toluol erhitzt	402	„
32	26.5	14.6	—	dasselbe	430	„
134	26.5	16.3	320—330	7 Std. auf 140—150° erhitzt	183	Preusser
123	25.7	ca. 17.5	ca. 210	10 Std. auf 140—150° erhitzt	ca. 2.5	„

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Guß-Nr.	Analyse		Magnet. Umwandlungspunkt °	Wärmestufe	Sättigungswert der Magnetisierung \mathfrak{S}	Beobachter
	Mn %	Al %				
125	25.1	17.9	—	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ Std. in Xylol, dann} \\ 4 \text{ Std. auf } 302^\circ \text{ erhitzt} \end{array} \right.$	nach beiden Erhitzungen: magnetometr. nicht meßbar	Preusser
126	25.5	18.8	über 300			„
124	26.2	19.8	über 300	10 Std. auf 140—150°	4	„
114	26.1	20.9	150—160	24 Std. auf 140° (versehentlich), dann 30 Std. auf 110° erhitzt	16	„
117/18	24	24	ca. 110	24 Std. in Xylol, 30 Std. in Toluol erhitzt	14.5	„

Für den mit den magnetischen Bezeichnungen nicht vertrauten Leser sei bemerkt, daß die Magnetisierungsintensität \mathfrak{S} auf je ein Kubikzentimeter des betreffenden Materials bezogen wird. \mathfrak{S} wächst mit steigender Feldstärke bis zu einem Maximum, dem Sättigungswert. Die sogenannte Suszeptibilität ist das Verhältnis von Magnetisierungsintensität und magnetisierender Feldstärke:

$$\kappa = \frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{H}}.$$

In der Elektrotechnik wird wegen der Dynamomaschinen gewöhnlich als für das betreffende Material charakteristisch die Induktion \mathfrak{B} angegeben, die mit \mathfrak{S} durch die Formel:

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{S} + 4\pi \mathfrak{S} \text{ zusammenhängt.}$$

Für rein magnetische Zwecke ist die Angabe der Magnetisierungsintensität \mathfrak{S} besonders charakteristisch.

Wenn man diese Resultate graphisch darstellt, so erhält man folgende Kurve für die Höhe der magnetischen Sättigungsintensität in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung:

(S. Fig. 2, S. 274.)

Bestimmte Schlußfolgerungen auf den Zusammenhang zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Konstitution durften aus dieser ersten Versuchsreihe nicht gezogen werden. Es ist daher zwar in den älteren Publikationen auf die Analogie der magnetisierbaren Manganaluminium-Bronzen mit den ebenfalls magnetisierbaren Mangansalzlösungen hingewiesen worden,¹ aber wir haben

¹ Vgl. insbesondere die ausführliche Monographie in den Schriften d. Ges. zur Bef. d. ges. Naturwissenschaften in Marburg, ebenda, bei Elwert.

es vermieden, eine diesbezügliche Hypothese vor der Zeit aufzustellen. Es sind daher von Herrn PREUSSER noch zwei weitere Versuchs-

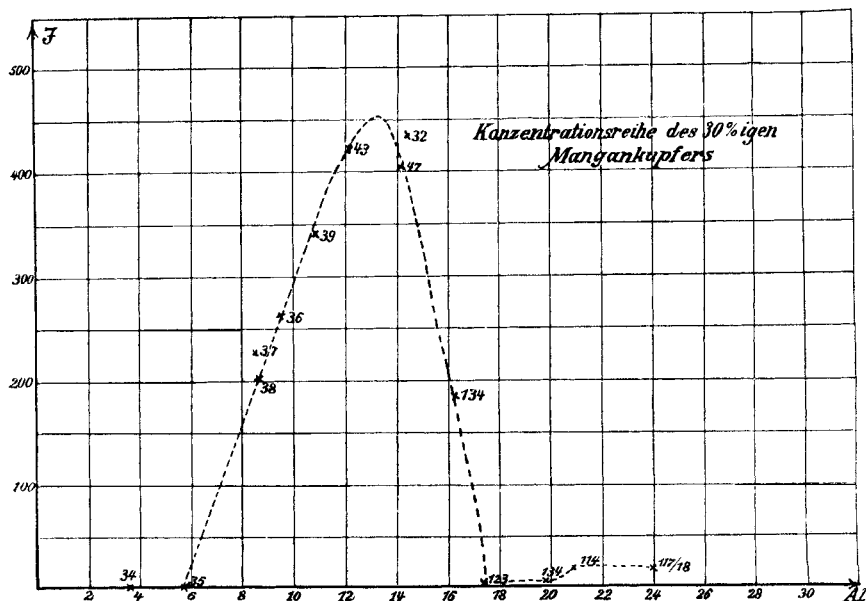


Fig. 2.

reihen angestellt worden, deren Ergebnisse die folgenden beiden Tabellen 2 und 3 enthalten.

Tabelle 2.

Konzentrationsreihe des ca. 20 %igen Mangankupfers.¹

Guß-Nr.	Analyse		Umwandlungsp.	Wärmestufe	Sättigungswert von S	Beobachter
	Mn %	Al %				
104	16.9	ca. 9	195	8 Std. auf 140 – 150° erhitzt	242	Asteroth
132	18.5	13.4	290—310	6 Std. auf 184° erhitzt nach Bestimmg. d. Umw. l. Punkt in Wasser abgeschr.;	274	Preusser
128	17.5	14.1	320—330	4 Std. auf 218° erhitzt	258	„
119	16.1	15	ca. 300	10 Std. in sied. Xylol erhitzt	210	„
108	17.2	16.7	260 - 265	14 Std. auf 110° erhitzt auf 260°; 6 Std. auf 140°, erhitzt auf 390° und abgeschr. 10 Std. auf 140° erhitzt	ca. 65	„

¹ Wie aus der graphischen Darstellung noch besser als aus den Analysen hervorgeht, sind in dieser Tabelle Beobachtungen an Legierungen zusammen-

Tabelle 3.
Konzentrationsreihe des ca. 15 %igen Mangankupfers.

Guß-Nr.	Analyse		Umwandlungspunkt °	Wärmestufe	Sättigungswert der Magnetisierung \mathfrak{J}	Beobachter
	Mn %	Al %				
100	13.9	7.2	200—210	30 Std. auf 110°, auf 210° u. langs. bis Zimmertemp. 7½ Std. 140° bis 66°, auf 390°, 10 Std. 140°	85	Preusser
99	13.4	10.5	190—200	dasselbe	91.5	„
98	12.3	13	250—260	24 Std. auf 110°, Best. d. krit. Punktvers., 7½ Std. auf 140°, Best. d. krit. Punktvers., 10 Std. a. 140°	211	„
116	12.4	15.1	über 300 etwa 330	24 Std. 140°, 270° f. kurze Zeit Best. d. krit., 9 Std. 184°, kurze Zeit 218° u. 290°, 4 Std. 218°, 4 Std. 303°	96	„
96	ca. 12.5	ca. 16.7	über 300	10 Std. auf 140°, kurze Zeit 160°	ca. 36	„
97	11.6	25	etwa 5—10	10 Std. 110°, 5 Std. 140°	magneto- metrisch un- meßbar	„

Aus den vorstehenden Messungen ergibt sich, daß die nach den ersten HEUSLER-HAUPTSchen Untersuchungen naheliegende Annahme, daß in den magnetisierbaren Manganaluminiumbronzen Lösungen der Verbindung MnAl in Kupfer vorliegen könnten und daß die Höhe der Magnetisierung durch den Gehalt der Legierung an dieser Verbindung MnAl bedingt sein könne, als widerlegt¹ gelten muß. Beim Guß weiterer Probestücke liefs HEUSLER sich daher in diesem Stadium der PREUSSERSchen Versuche von der Erwägung leiten, daß die dem Maximum der Magnetisierung entsprechenden

gestellt, bei welchen Mangankupfer von zum Teil erheblich mehr als 20 % Mangangehalt mit Aluminium legiert wurde. Dies rührt von der Entstehungsgeschichte der verschiedenen Schmelzen her.

¹ Schon in der ausführlichen Marburger Publikation wurde darauf aufmerksam gemacht, daß „eine Zusammenstellung der in Versuchsreihe II enthaltenen Daten nicht die Gesetzmäßigkeiten ergibt, „welche nach den für wässrige Salzlösungen geltenden zu erwarten sind“ und daß „die Suszeptibilität nicht proportional der Konzentrationszunahme an (MnAl), sondern im Sinn einer steiler ansteigenden Kurve“ zunimmt.

Legierungen der Versuchsreihe 1—3 vielleicht als chemische Verbindungen des allgemeinen Typus $\text{Al}_x\text{M}_{3-x}$ aufgefaßt werden könnten, worin M teils Mangan-, teils Kupferatome in wechselndem Mengenverhältnis bedeuten soll. War diese Hypothese richtig, dann mußten auch MnCu-Legierungen mit einem Mangangehalt von 10 und weniger Prozent, welche gemäß der früheren Mitteilung bei einem bis 5 % gesteigertem Aluminiumgehalt sich als unmagnetisch erwiesen hatten, magnetische Eigenschaften zeigen, wenn man den Aluminiumgehalt auf ca. 13 % steigerte. Der Versuch hat diese Voraussage bestätigt.

Bevor indes die soeben erwähnte Hypothese ausführlicher erörtert wird, müssen wir die Tatsachen noch übersichtlicher darstellen. Man bedient sich dazu zweckmäßig des van't Hoff'schen Dreiecks. In demselben bedeuten die drei Ecken im vorliegenden Fall die drei reinen Metalle Aluminium, Kupfer und Mangan. Die Legierungen mit gleichem Mangangehalt z. B. liegen auf der der Al-Cu-Kante parallelen Geraden, was zum Zweck der bequemer Orientierung durch den Pfeil angedeutet ist. Es entspricht also jeder Legierung von 2 oder 3 der genannten Komponenten ein Punkt des Dreiecks. Die Höhe der Magnetisierbarkeit kann man sich dann durch die Länge einer auf dem betreffenden Punkt errichteten Senkrechten dargestellt denken. Die so entstehenden Raumkurven zeigen einerseits ein Ansteigen mit zunehmendem Mangangehalt bei konstantem Aluminiumgehalt an, andererseits bei konstantem Mangangehalt ein Ansteigen der Magnetisierung bis zu einem rund 13 % betragenden Aluminiumgehalt und einen Abfall derselben bei noch höherem Aluminiumgehalt. Der Gebirgszug, welcher so dargestellt wird, hat also seine Gipfelinie in einer der CuMn-Kante fast parallel verlaufenden Geraden und man kann durch „Höhenlinien“ die Punkte gleicher Magnetisierbarkeit verbinden; diese Höhenlinien scheinen links von der Gipfelinie steiler abzufallen, als die rechts derselben ansteigenden.

Die Fig. 3 zeigt die obere Ecke des Dreiecks und — idealisiert — den Verlauf der Gipfel- und Höhenlinien. Die Einzelbeobachtungen sind in Form von Kreisen eingetragen. Wenn diese zum Teil aus der Regelmäßigkeit der Kurven etwas herausfallen, so ist das wohl zum Teil den oben erörterten Zufälligkeiten bei der Herstellung der Proben, zum Teil auch der nicht absoluten Genauigkeit der Aluminiumbestimmungen zuzuschreiben.

Eine Erklärung des magnetischen Verhaltens der Manganaluminiumbronzen ergibt sich, wenn man von der Erwägung ausgeht:

1. daß Kupfer und Aluminium eine Verbindung AlCu_3 bilden; diese Annahme ist zuletzt durch die aus TAMMANN'S Laboratorium

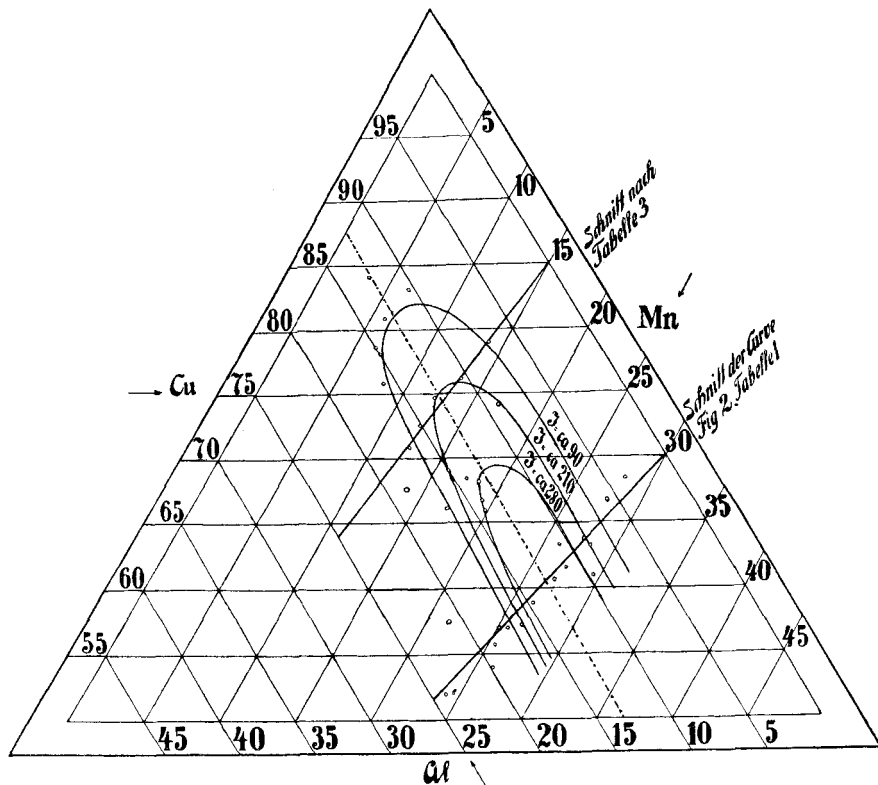


Fig. 3.

hervorgegangene Arbeit von GWYER¹ begründet worden, auf welche wir auch wegen der älteren Literatur verweisen;

2. daß Mangan und Kupfer eine Reihe von Mischkrystallen bilden, deren Schmelzpunktminimum bei einem Mangangehalt von rund 30% liegt. Dies ist das Ergebnis einer Untersuchung von S. F. SHEMTSHUSHNY, T. T. URASOW und A. E. RYKOWSKI.² An ihrer Richtigkeit ist angesichts einiger im Laboratorium der Isa-

¹ GWYER, *Z. anorg. Chem.* 57, 114.

² SHEMTSHUSHNY, URASOW und RYKOWSKI, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* 38 (1906), 1050; *Z. anorg. Chem.* 57, 253.

bellenhütte an technischen Mangankupferlegierungen von 5—30 % Mangangehalt gemachten Beobachtungen (die betreffenden schon vor 2 Jahren aufgenommenen Diagramme befinden sich bei den Akten dieser Firma) nicht zu zweifeln, überdies ist R. SAHMEN,¹ welcher in TAMMANN'S Laboratorium den gleichen Gegenstand bearbeitete, zu demselben Ergebnis gelangt.

Die schon oben erwähnte Annahme HEUSLERS geht nun dahin, daß in der Verbindung AlCu_3 Kupfer durch Mangan isomorph ersetzt werden kann, so daß Verbindungen $(\text{AlM}_{3/x})$ existieren, worin $\text{M}_{3/x}$ eine isomorphe Mischung von Mangan und Kupfer ist, von wechselndem Mangangehalt, aber derart, daß auf ein Aluminiumatom 3 Atome der beiden anderen Metalle entfallen.

Wenn man diese Hypothese macht, dann bezeichnet die Gipfelinie der Fig. 3 die Lage der Verbindungen AlM_3 und es erscheint natürlich, daß für gleichen Mangangehalt bei wechselndem Aluminiumgehalt das Maximum der Magnetisierung der chemischen Verbindung entspricht. Es ist ferner verständlich, daß im Bereich der Gipfelinie selbst die Magnetisierung mit steigendem Mangangehalt steigt. Denkt man sich die Gipfelinie über den von uns bisher untersuchten maximalen Mangangehalt von 30 % hinaus verlängert (wir haben kupferärmere Systeme bisher nicht untersucht, weil deren unerhörte Härte und Sprödigkeit die magnetometrische Untersuchung aufs äußerste erschwert), so würde man auf eine zunächst hypothetische Verbindung AlMn_3 als Endpunkt der Höhenlinie kommen und hätte zu erwarten, daß diese Verbindung unter den Manganaluminiumlegierungen die stärkste Magnetisierbarkeit besitzt. Daß kupferfreie Manganaluminiumlegierungen magnetisch sein können, hat der eine von uns schon früher erwähnt. Eine Verbindung Mn_3Al hat zuerst TERREIL² aus Aluminium und geschmolzenem Manganchlorür hergestellt. Er hat ihre magnetischen Eigenschaften nicht erwähnt. Unsererseits ist das nach seinem Verfahren dargestellte Produkt, welches HEUSLER als magnetisierbar erkannt, aber noch nicht analysiert hat, bisher einer magnetometrischen Prüfung noch nicht unterzogen worden. Wir behalten uns eine solche vor und haben an dieser Stelle nur daran zu erinnern, daß kürzlich G. HINDRICH'S³ in TAMMANN'S Laboratorium die Legierungen von Mangan und Aluminium untersucht hat. Angesichts der ungewöhn-

¹ SAHMEN, *Z. anorg. Chem.* **57**, 20.

² TERREIL, *Bull. soc. chim.* [2] **21** (1874), 289.

³ HINDRICH'S, *Z. anorg. Chem.* **57**, 441.

lichen experimentellen Schwierigkeiten dieses Gebietes, welche Herr HINDRICHs mit Recht betont, ist es interessant, daß er die Möglichkeit der Existenz einer Verbindung Mn_3Al bei der thermischen Untersuchung angedeutet fand. In magnetischer Hinsicht bemerkt er, daß „Legierungen von 25—15 % Aluminium eine schwache Suszeptibilität zeigten, welche ein Maximum bei einer Legierung mit 15 % Aluminium erreichte und bei einer mit 10 % Aluminium nicht mehr vorhanden war.“

Um Mißverständnissen vorzubeugen, möchten wir zum Schlufs nochmals betonen, daß die im Jahre 1903 von HEUSLER und HAUPT publizierten Tatsachen durch die neueren Erfahrungen durchaus bestätigt wurden. Auch ihre Angabe, daß bei den aus 30 % igem Mangankupfer mit Aluminium hergestellten Schmelzen das Maximum der Magnetisierbarkeit erreicht wird, wenn auf 1 Atom Mangan 1 Atom Aluminium eingeführt wird, ist und bleibt richtig. Aber sie gilt nur für diese Konzentration. Das 30 % ige Mangankupfer ist eine feste Lösung, welche zufällig fast genau 1 Atom Mangan auf 2 Atome Kupfer erhält. Die dem Maximum der Magnetisierbarkeit entsprechende Aluminiumlegierung dieser Konzentrationsreihe (Guß 32 und 43 von HEUSLER und HAUPT kommen ihr am nächsten), entspricht daher dem Atomverhältnis $Al_1Mn_1Cu_2$. Sie ist aber nicht, wie man nach diesem Einzelergebnis vermuten könnte, eine Lösung von $AlMn$ in Kupfer, sondern im Sinne unserer obigen Hypothese enthält das Molekül, welches wir als den Träger der magnetischen Eigenschaften betrachten, Aluminium in chemischer Bindung mit Mangan- und Kupferatomen, so zwar daß auf 1 Aluminiumatom 3 Atome der beiden anderen Metalle entfallen.

Dillenburg, Laboratorium der Isabellenhütte, G. m. b. H., und Marburg, Physikalisches Institut der Universität, September 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Oktober 1908.
